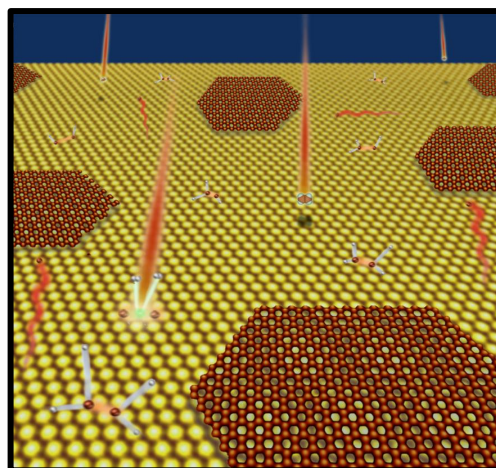
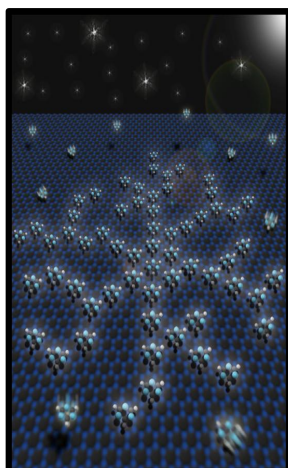
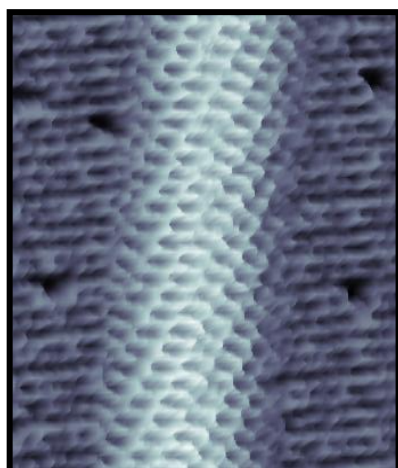
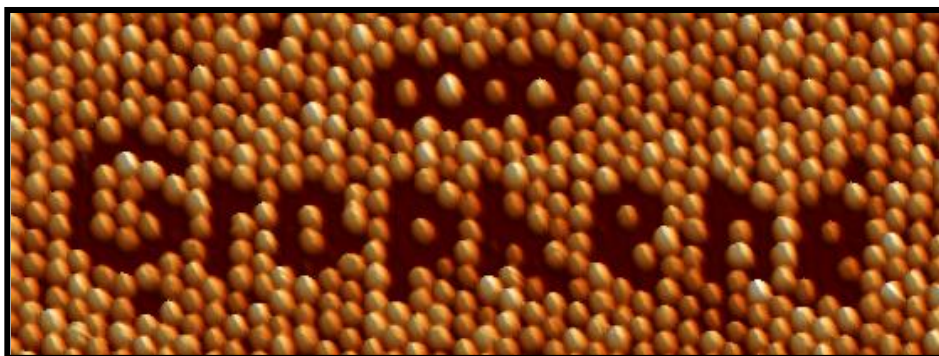


Nucleación, crecimiento y nanoestructuración en grafeno epitaxial sobre metales.



Tesis presentada por

Antonio Javier Martínez Galera

Para optar al Grado de Doctor en Ciencias Físicas. Julio de 2012.

Departamento de Física de la Materia Condensada

Universidad Autónoma de Madrid

Director de tesis:

Dr. José María Gómez Rodríguez

A mis padres y hermana

Índice.	5
Prólogo.....	11
Capítulo 1: Introducción.	15
1.1. Teoría de la microscopía de efecto túnel.....	18
1.1.1. Efecto túnel a través de una barrera de potencial unidimensional.....	20
1.1.2. Formalismo de Bardeen.	22
1.1.3. Aproximación de Tersoff y Hamann.	27
1.2. Desarrollo experimental de la microscopía de efecto túnel.	31
1.2.1. Componentes principales de un STM.....	32
1.2.2. Modos de operación.....	36
1.2.3. Versatilidad del STM.	38
1.3. Sistema experimental.....	40
1.3.1. Descripción del microscopio de efecto túnel de temperatura variable construido durante la presente tesis.....	42
1.3.2. Cámara de preparación de muestras y puntas.	50
Referencias.....	57
 Capítulo 2: Crecimiento y caracterización de capas de grafeno crecidas epitaxialmente sobre Pt(111) e Ir(111).....	 59
2.1. Introducción al grafeno.	61
2.1.1. Estructura del grafeno.	61
2.1.2. Estructura electrónica del grafeno.....	62
2.1.3. Métodos de obtención de grafeno.....	67
2.2. Grafeno/Pt(111).....	69
2.2.1. Introducción.....	69
2.2.2. Substrato de Pt(111).	72
2.2.3. Modos de crecimiento.....	73

Índice

2.2.4.	Estructura geométrica.....	74
2.3.	Grafeno/Ir(111).	82
2.3.1.	Introducción.....	82
2.3.2.	Substrato de Ir(111).	85
2.3.3.	Modos de crecimiento.....	86
2.3.4.	Estructura geométrica.....	86
2.4.	Estudio de defectos en grafeno/Pt(111) y grafeno/Ir(111).....	90
2.4.1.	Formación de pliegues en la capa de grafeno.	91
2.4.2.	Modelo de formación de los pliegues.	99
	Referencias.....	103
 Capítulo 3: Desarrollo de un nuevo método para el crecimiento de grafeno en metales nobles: Cu(111) y Au(111).....		
3.1.	Nuevo método de crecimiento de grafeno.....	111
3.1.1.	Limpieza de las superficies metálicas.	112
3.1.2.	Irradiación con iones de etileno.....	114
3.1.3.	Calentamiento final.	116
3.1.4.	Influencia de la irradiación con iones de etileno en la adsorción de especies con contenido de carbono.	117
3.2.	Monocapa de grafeno crecida epitaxialmente sobre substratos de Cu(111).	118
3.2.1.	Caracterización de la monocapa de grafeno crecido sobre la superficie de Cu(111).....	119
3.2.1.1.	Caracterización mediante STM.	120
3.2.1.2.	Caracterización mediante LEED.....	123
3.2.2.	Estudio de la interacción entre el grafeno y el substrato de Cu(111).	124
3.3.	Monocapa de grafeno crecida epitaxialmente sobre substratos de Au(111).	132

3.3.1.	Caracterización de nuestras muestras de grafeno/Au(111).....	133
3.3.1.1.	Caracterización mediante STM.	133
3.3.1.3.	Caracterización mediante LEED.....	135
3.3.2.	Estudio de la interacción entre el grafeno y el sustrato de Au(111).	136
Referencias.....		141
 Capítulo 4: Crecimiento de moléculas orgánicas sobre HOPG y grafeno/Pt(111).		
4.1. Estudio del crecimiento de 1,3,5-triacina sobre superficies de tipo grafeno.		149
4.1.1.	Propiedades estructurales y electrónicas de la 1,3,5-triacina. Introducción a los azabencenos.	149
4.1.2.	Antecedentes: Crecimiento de 1,3,5-triacina sobre superficies de Cu(111).	152
4.1.2.1.	Procedimiento experimental.....	152
4.1.2.2.	Estudio mediante microscopía de efecto túnel de temperatura variable del crecimiento de 1,3,5-triacina sobre superficies de Cu(111).	153
4.1.3.	Crecimiento de 1,3,5-triacina sobre sustratos de HOPG.....	162
4.1.3.1.	Procedimiento experimental.....	162
4.1.3.2.	Adsorción de 1,3,5-triacina sobre sustratos de HOPG.	164
4.1.3.3.	Nucleación de islas de 1,3,5-triacina sobre sustratos de HOPG.....	172
4.1.4.	Crecimiento de 1,3,5-triacina sobre sustratos de grafeno/Pt(111).	177
4.1.4.1.	Procedimiento experimental.....	177
4.1.4.2.	Adsorción de 1,3,5-triacina sobre sustratos de grafeno/Pt(111).	177
4.1.4.3.	Nucleación de islas de 1,3,5-triacina sobre superficies de grafeno/Pt(111).	183
4.1.5.	Semejanzas y diferencias en los sistemas 1,3,5-triacina/Cu(111), 1,3,5-triacina/HOPG y 1,3,5-triacina/grafeno/Pt(111).	187

Índice

4.2. Estudio de la adsorción de 3,4,9,10-perileno tetracarboxil dianhídrido sobre sustratos de grafeno crecido epitaxialmente sobre superficies de Pt(111).....	190
4.2.1. Introducción.....	190
4.2.1.1. Propiedades estructurales y electrónicas del 3,4,9,10-perileno tetracarboxil dianhídrido.	190
4.2.1.2. Antecedentes.	192
4.2.2. Procedimiento experimental.....	196
4.2.3. Estudio mediante STM de las propiedades estructurales y electrónicas de monocapas de PTCDA sobre grafeno epitaxial en Pt(111).	196
Referencias.....	203

Capítulo 5: Manipulación mediante STM y escritura nanométrica con agregados metálicos sobre superficies de grafeno/Ir(111). 209

5.1. Formación de agregados de pocos átomos de W e Ir en grafeno/Ir(111).	212
5.1.1. Procedimiento experimental.....	213
5.1.2. Agregados de átomos de W en grafeno/Ir(111).	214
5.1.2. Agregados de átomos de Ir.	223
5.2. Manipulación de los agregados atómicos con la punta del STM.	223
5.2.1. Creación de nanoestructuras compuestas por agregados atómicos.	224
5.2.1. Dependencia de la probabilidad de extracción con los parámetros de túnel.....	230
5.2.2. Estabilidad de las nanoestructuras formadas.	231
Referencias.....	233

Conclusiones generales. 235

Publicaciones..... 241

Hace más de 70 años, Landau y Peierls postularon que los cristales estrictamente bidimensionales eran termodinámicamente inestables. Según argumentaron, el valor medio de las fluctuaciones térmicas de los fonones presentaría una dependencia logarítmica con el tamaño del cristal de modo que, en el límite termodinámico, es decir para un tamaño suficientemente grande del cristal bidimensional, los desplazamientos atómicos inducidos por dichas fluctuaciones térmicas serían comparables con las distancias interatómicas para cualquier valor de la temperatura. Como consecuencia de ello, durante mucho tiempo se pensó que los cristales bidimensionales no eran estables y que por ello no habían sido observados en la naturaleza. Por esta razón, el grafeno, una capa bidimensional de átomos de carbono distribuidos según una red de tipo panal de abeja, había sido únicamente estudiado desde un punto de vista conceptual mediante cálculos teóricos. Sin embargo, en el año 2004 este material irrumpió en la comunidad científica de la mano de Novoselov y Geim quienes lograron aislar capas de grafeno a partir de la exfoliación micromecánica de muestras de grafito. Aquí es importante señalar que aunque el crecimiento de monocapas de grafeno en superficies de ciertos metales era conocido desde hace más de 30 años, éstas formaban parte integral de estructuras tridimensionales debido a su adsorción sobre sustratos metálicos. En cambio, el método de obtención de grafeno de Novoselov y Geim permitió tener capas de grafeno aisladas que ellos mismos depositaron sobre un sustrato aislante de óxido de silicio SiO_2 , circunstancia que les permitió medir algunas de las extraordinarias propiedades de este material. Como consecuencia de ello, una nueva física no observada hasta entonces en otros materiales emergió, desencadenando toda una avalancha de estudios tanto experimentales como teóricos con el objetivo primordial de conocer y comprender las asombrosas propiedades de este nuevo material. Por tanto, este avance supuso un punto de inflexión en la ciencia actual no solo por las implicaciones del grafeno desde un punto de vista fundamental sino también por sus potenciales aplicaciones en el terreno de la tecnología. Como consecuencia de ello estos autores fueron galardonados con el premio Nobel de Física en 2010.

Quizás la característica más relevante de la estructura electrónica del grafeno sea que alrededor de cada uno de los vértices de la primera zona de Brillouin las bandas de valencia y de conducción presentan una forma cónica tocándose en un punto situado en el nivel de Fermi. Dicho punto se conoce como punto de Dirac. De este modo, el grafeno puede ser considerado un semiconductor de gap cero en el que los electrones se comportan como cuasipartículas sin masa efectiva y con velocidades de Fermi del orden 10^6 m/s. Además, se ha comprobado que éstos presentan una elevada movilidad desplazándose miles de distancias interatómicas sin ser dispersados.

Prólogo

Por otra parte, desde un punto de vista aplicado cabe decir que, debido a sus sorprendentes propiedades como su extremada dureza, flexibilidad, transparencia y conductividad eléctrica, el grafeno se ha convertido en un potencial candidato a jugar un papel principal en una tecnología futura. Así, grandes compañías como IBM y Samsung están destinando grandes recursos con este objetivo. Ello ha provocado que los avances realizados en este campo sean actualmente una realidad por lo que el paso del estudio del grafeno en los laboratorios de investigación a su utilización para el diseño de dispositivos cotidianos podría ser cuestión de tiempo. En relación a estos avances, son especialmente relevantes la fabricación de transistores de efecto campo con elevadas frecuencias de respuesta por parte de IBM y el desarrollo llevado a cabo por Samsung de prototipos de pantallas táctiles completamente plegables construidas a partir de láminas de grafeno.

Esta tesis surge en medio de toda esta vorágine de estudios experimentales y teóricos llevados a cabo con la doble finalidad de lograr un mayor conocimiento de las propiedades de este material y desarrollar técnicas que permitan la producción a una escala industrial de capas de grafeno de alta calidad. En el presente trabajo se pretende contribuir en ambos aspectos. Por una parte, ha proporcionado un mayor entendimiento de algunos de los procesos involucrados en el crecimiento de monocapas de grafeno sobre sustratos metálicos así como un nuevo método de crecimiento que ha ampliado el número de posibles sustratos metálicos en los que es posible crecer grafeno. Por otra parte, ha permitido extraer valiosa información acerca del efecto del sustrato metálico en las propiedades estructurales y electrónicas de capas de grafeno epitaxial adsorbidas sobre varios sustratos metálicos así como en el crecimiento de adsorbatos de distinta naturaleza. Este completo estudio ha sido realizado desde el ámbito de la física de superficies siendo la técnica principalmente empleada la microscopía de efecto túnel de temperatura variable en ultra-alto vacío.

La presente tesis se divide en cinco capítulos. El primero de ellos comienza repasando muy brevemente los fundamentos de la teoría túnel así como la evolución del microscopio de efecto túnel desde sus inicios hasta el año actual en que se cumplen treinta años de su invención. A continuación se realiza una completa descripción del nuevo microscopio de efecto túnel de temperatura variable VTSTM construido en el transcurso de esta tesis y con el cual se han realizado los experimentos que en ella se detallan. Para finalizar el capítulo se describirá el resto del sistema de ultra-alto-vacío que en la actualidad contiene este microscopio.

En el segundo capítulo se presenta el amplio estudio realizado sobre el crecimiento de grafeno en sustratos de Pt(111) e Ir(111) mediante la descomposición térmica de

hidrocarburos catalizada por la adsorción de éstos en la superficie metálica. En relación con este aspecto se pone especial atención a la formación de pliegues en la capa de grafeno que aparecen durante su crecimiento a altas temperaturas debido a la diferencia en los coeficientes de dilatación térmica del grafeno y de las superficies metálicas.

En el tercer capítulo se describe un nuevo método de crecimiento de grafeno que puede utilizarse como alternativa a métodos más tradicionales, basados en la descomposición térmica de hidrocarburos, en superficies de metales que posean una baja capacidad catalítica. Este método no sólo proporciona monocapas de grafeno de altísima calidad sobre sustratos de Cu(111) sino que, además, ha permitido su crecimiento, por primera vez, sobre sustratos de Au(111). Gracias a esto, a lo largo de la tesis, ha sido posible realizar el primer estudio experimental de las propiedades del contacto grafeno-metal en este sistema. En la parte final del capítulo se muestran resultados que evidencian una débil interacción entre el grafeno y los sustratos de Cu(111) y de Au(111). Las monocapas de grafeno crecidas sobre este último sustrato podrían constituir el sistema grafeno-metal con una menor interacción entre ambos observada hasta la fecha.

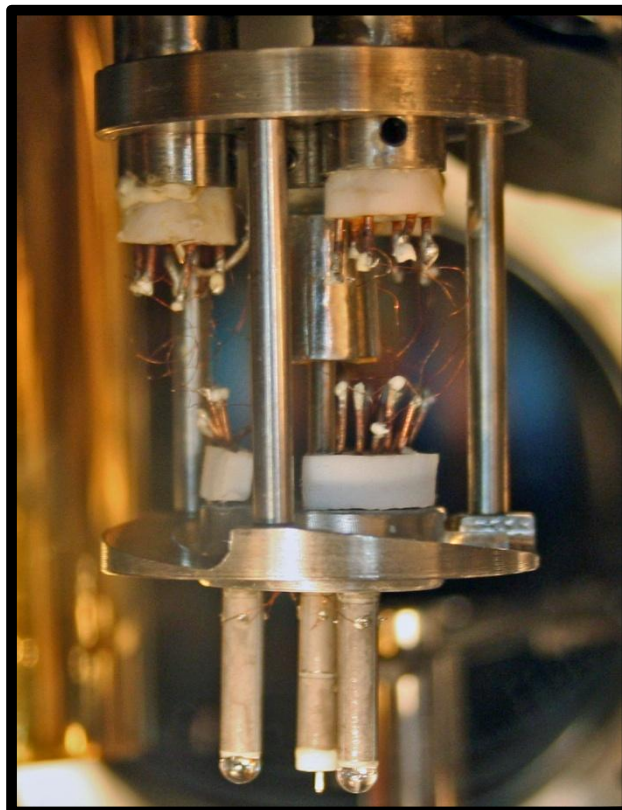
En el capítulo cuarto describimos el crecimiento de monocapas ordenadas de moléculas orgánicas sobre superficies de tipo grafeno como las del grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) y las de grafeno crecido epitaxialmente sobre sustratos de Pt(111). Las moléculas estudiadas han sido la 1,3,5-triacina o s-triacina y el 3,4,9,10-perileno tetracarboxil dianhídrido (PTCDA). Este estudio ha revelado la existencia de diferencias en el crecimiento de 1,3,5-triacina sobre ambos sustratos. Adicionalmente, se han llevado a cabo experimentos de nucleación a partir de los cuales se han medido diferentes valores de las barreras para la difusión de una molécula individual de 1,3,5-triacina sobre HOPG y grafeno/Pt(111). Esto sugiere cierta influencia del sustrato de Pt(111) tanto en la adsorción como en la difusión de 1,3,5-triacina. Por otra parte, los valores obtenidos para las barreras de difusión de esta molécula sobre ambos sustratos son relativamente pequeños lo que apunta a una débil interacción molécula sustrato. Del mismo modo los resultados de la espectroscopía túnel realizada en monocapas de moléculas de PTCDA autoensambladas a temperatura ambiente sobre superficies de grafeno/Pt(111) son compatibles con procesos de fisisorción del PTCDA en grafeno.

Finalmente, en el último capítulo se analiza la influencia de la orientación relativa entre la red de la superficie de Ir(111) y la de la capa de grafeno en el crecimiento sobre ésta de agregados compuestos por adátomos de W e Ir. De manera adicional se ha desarrollado un nuevo método que permite la manipulación controlada a temperatura ambiente de estos

Prólogo

agregados con la punta del STM. Este método ha sido utilizado para formar diversas nanoestructuras en grafeno/Ir(111) con una distancia mínima entre puntos del orden de 2.5 nm.

Capítulo 1: Introducción



El microscopio de efecto túnel (STM, del inglés Scanning Tunneling Microscope) es una técnica que permite el estudio de superficies con precisión atómica. Fue inventado en 1982 por Binnig y Rohrer, quienes fueron galardonados por ello con el premio Nobel de Física en 1986, y desde entonces ha sido una herramienta clave en el desarrollo de la física de superficies. Hasta su invención, la información acerca de la morfología de las superficies era principalmente obtenida a partir de técnicas como la difracción de electrones de baja energía (LEED, del inglés Low Energy Electron Diffraction) y NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure). En particular LEED permitía observar la periodicidad de la superficie de las muestras en el espacio recíproco mientras que NEXAFS permitía determinar la orientación de los enlaces químicos de los diferentes objetos presentes en ella. Asimismo, la composición química de las superficies era estudiada mediante espectroscopía de electrones Auger (AES) mientras que la información acerca de su estructura electrónica así como de los enlaces químicos presentes en las mismas era obtenida mediante técnicas de fotoemisión. Sin embargo, a diferencia del STM, todas estas técnicas proporcionan información promedio acerca de la superficie de las muestras. De este modo el STM se convirtió en la primera técnica capaz de aportar información de la superficie de las muestras a la escala local con resolución atómica.

El microscopio de efecto túnel puede operar en una gran variedad de ambientes; así, además de en condiciones atmosféricas, también puede emplearse en ultra-alto-vacío (UHV, del inglés Ultra-High-Vacuum), en altas presiones de un determinado gas o una mezcla de ellos e incluso en líquidos. Del mismo modo también se puede utilizar en un intervalo amplio de temperaturas que van desde unas cuantas décimas de Kelvin hasta temperaturas cercanas a los 1000° C. Todo esto, unido a su capacidad de análisis de superficies con resolución atómica, ha dotado al STM de una gran versatilidad que le ha permitido el estudio de procesos de muy distinta naturaleza en superficies así como su modificación a la escala atómica.

Adicionalmente, es importante señalar que el STM ha sido el precursor de una familia de microscopios destinados al estudio de superficies conocidos como microscopios de proximidad (SPM, del inglés Scanning Probe Microscopy). Esta clase de microscopios debido a su elevada precisión permite el estudio y la manipulación controlada de objetos de dimensiones nanométricas en superficies y por ello han sido fundamentales en el desarrollo de la nanotecnología, disciplina que en la actualidad concentra un elevado interés. De todos los microscopios pertenecientes a la familia de la microscopía de proximidad los más importantes, junto con el STM, son el microscopio de fuerzas atómicas (AFM, del inglés Atomic Force Microscope) y el SNOM (del inglés Scanning Near-field Optical Microscope). La principal ventaja del AFM radica en el hecho de que permite estudiar con alta resolución

Capítulo 1: Introducción

(bajo determinadas condiciones incluso con resolución atómica) superficies de materiales de muy diversa naturaleza incluyendo muestras aislantes. Además, al igual que el STM, el AFM puede operar en distintos entornos que van desde condiciones ambiente hasta UHV así como también en líquidos. Esto le confiere gran importancia, por ejemplo, para el estudio en su entorno natural de materiales biológicos que son, por lo general, malos conductores eléctricos. Por ello el AFM se ha convertido en la actualidad en una técnica cada vez más extendida en la rama de la biofísica.

Este capítulo se encuentra dividido en tres bloques. En el primero de ellos comenzaremos haciendo una breve introducción desde un punto de vista teórico al STM explicando su principio de funcionamiento, el efecto túnel. En el segundo bloque pasaremos a resumir brevemente la evolución de la microscopía de efecto túnel desde su invención en 1982 desde un punto de vista experimental. En este bloque se incluye la descripción del funcionamiento del STM comentando brevemente los distintos modos en que éste puede operar y la información que se puede obtener en cada uno de ellos. En el último bloque daremos una descripción detallada del sistema experimental empleado en el desarrollo de los experimentos que presentaremos en los sucesivos capítulos haciendo especial hincapié en el microscopio de efecto túnel de temperatura variable construido en el transcurso de la presente tesis doctoral.

1.1. Teoría de la microscopía de efecto túnel

Como veremos más detalladamente en la sección 1.2, un STM consiste principalmente en una punta conductora cuyo extremo final se encuentra muy afilado (idealmente constituido por unos pocos átomos). Esta punta se acerca a distancias atómicas a la superficie de una muestra conductora de modo que tenemos dos electrodos separados por una región de vacío. Cuando estos electrodos se hallan muy alejados entre sí, los niveles de vacío de ambos se encuentran alineados, tal y como puede verse en la figura 1.1a. De este modo se observa que el paso de electrones desde un electrodo al otro se encuentra obstaculizado por la presencia de una barrera de potencial. Sin embargo, el principio de funcionamiento de un STM reside en el efecto túnel cuántico según el cual existe una probabilidad no nula de que un electrón con energía cinética E_0 atraviese una barrera de potencial de altura V para la cual $E_0 < eV$. Es conveniente señalar que dicho proceso estaría prohibido por las reglas de la mecánica clásica. Además, según veremos más adelante, esta probabilidad aumenta rápidamente al disminuir la anchura de la barrera. Por tanto, cuando ambos electrodos se encuentren suficientemente próximos entre sí tendrá lugar una transferencia de electrones desde el electrodo con menor

función de trabajo al otro, hasta que se alcance el equilibrio, es decir hasta que los niveles de Fermi de ambos queden alineados (figura 1.1. b). Este paso de electrones involucrado en el alineamiento de los niveles de Fermi de los electrodos deja tras de sí un exceso de carga positiva en uno de ellos debido a la pérdida de electrones. Del mismo modo se produce un exceso de carga negativa en el otro electrodo como consecuencia de la llegada de electrones. Esto provoca que además de la barrera de potencial debida a la presencia de la región de vacío, se cree también una barrera adicional conocida como potencial de contacto. Sin embargo dado que normalmente las funciones de trabajo de punta y muestra son parecidas, esta barrera será en general pequeña y muy localizada en las zonas de los electrodos próximas a la región de vacío.

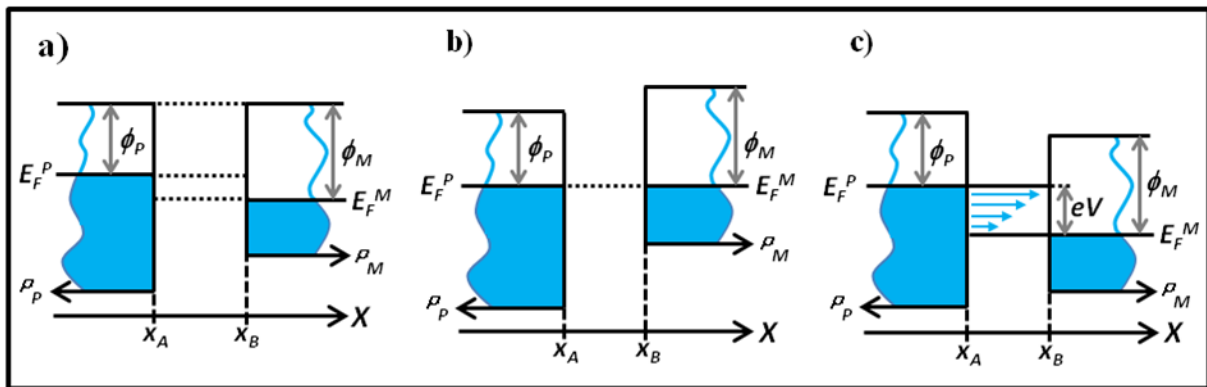


Figura 1.1. Representación mediante esquemas de niveles energéticos del proceso de túnel entre dos electrodos. **a)** Los dos electrodos se encuentran muy alejados de modo que no hay ningún tipo de interacción electrónica entre ambos. **b)** Los electrodos están lo suficientemente cerca como para que los electrones puedan fluir entre ambos por efecto túnel. En el equilibrio la transferencia de electrones hace que los niveles de Fermi se igualen. **c)** Cuando se aplica una diferencia de potencial V entre los electrodos fluirá entre ellos una corriente de electrones por efecto túnel.

Una vez alcanzado el equilibrio es conveniente comentar que en ausencia de una diferencia de potencial aplicada entre los dos electrodos no habría una corriente neta circulando entre ellos. Si consideramos el caso en que la temperatura de punta y muestra es 0 K, la transferencia de electrones estaría prohibida por el principio de exclusión de Pauli puesto que ningún electrón de ninguno de los electrodos podría encontrar un estado vacío con su misma energía en el otro electrodo. Sin embargo a temperaturas superiores no todos los electrones se encuentran en estados con energías por debajo del nivel de Fermi de modo que algunas transferencias de electrones entre ambos electrodos son posibles. No obstante, en ausencia de voltaje aplicado no existe ningún sentido preferencial para esta transferencia de carga por lo que el paso de electrones en ambos sentidos se compensa y, por tanto, la corriente total se hace nula. Por el contrario, cuando se aplica un voltaje entre los electrodos, sus niveles de Fermi se desequilibran y existe una ventana de energías en la que los electrones presentes en uno de los electrodos pueden encontrar estados vacíos de su misma energía en el

Capítulo 1: Introducción

otro electrodo. Además, la presencia del campo eléctrico debido al voltaje aplicado favorece la transferencia de carga en el sentido de dicho campo eléctrico. Por tanto, una diferencia de potencial aplicada entre ambos electrodos hará fluir una corriente entre ellos conocida como corriente túnel I_T (Figura 1.1.c). Como veremos más adelante, la medida de dicha corriente en cada punto de una región de la superficie de la muestra nos permitirá obtener información de la misma con resolución atómica.

Finalmente, dado que los valores típicos de la función de trabajo de punta y muestra son del orden de 4–5 eV, el intervalo de voltajes empleados en el STM será relativamente pequeño ya que deberemos tener que $|V| \leq 4\text{--}5\text{ V}$. Para valores del voltaje mayores que las funciones de trabajo de punta y muestra estaríamos en el llamado régimen de emisión de campo.

1.1.1. Efecto túnel a través de una barrera de potencial unidimensional.

Debido a sus reducidos tamaño y masa, según la mecánica cuántica, el comportamiento de los electrones puede describirse por una función de onda cuyo módulo al cuadrado nos da la probabilidad de encontrar al electrón en cualquier punto del espacio. Asimismo dicha función de onda debe ser solución de la ecuación de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(\vec{r})}{\partial \vec{r}^2} + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad [1.1]$$

donde \hbar es la constante de Planck reducida ($\hbar/2\pi$) y m la masa del electrón.

Por simplicidad consideremos el caso de una barrera de potencial unidimensional que sería equivalente a suponer que los electrodos son planos y están orientados paralelamente entre sí. Además asumimos también que la barrera de potencial es rectangular de altura ϕ y anchura d tal y como puede observarse en la figura 1.2. Esta barrera podría considerarse como una representación simplificada de la barrera de potencial entre punta y muestra para las cuales $\phi_P = \phi_M = \phi$.

De este modo, la función de onda de un electrón con energía E que inicialmente se encuentra en la región I e incide contra la barrera debe satisfacer

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

donde $V(x) = 0$ para las regiones I y III mientras que $V(x) = \phi$ en la región II. De este modo la solución de la ecuación de Schrödinger vendrá dada por

$$\text{Región I: } \psi_I = A_I e^{ik_I x} + B_I e^{-ik_I x}, \quad k_I^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$\text{Región II: } \psi_{II} = A_{II}' e^{ik_{II} x} + B_{II}' e^{-ik_{II} x} = A_{II} e^{i\kappa x} + B_{II} e^{-i\kappa x}, \quad \kappa^2 = -k_{II}^2 = \frac{2m(\phi - E)}{\hbar^2}$$

$$\text{Región III: } \psi_{III} = A_{III} e^{ik_{III} x}, \quad k_{III}^2 = k_I^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

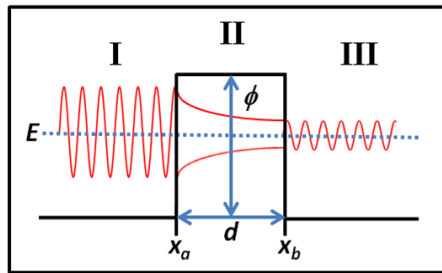


Figura 1.2. Representación esquemática del proceso de túnel de un electrón con energía E a través de una barrera de potencial de altura ϕ y anchura d tal que $E < \phi$.

Teniendo en cuenta que tanto $\psi_I, \psi_{II}, \psi_{III}$ como sus derivadas primeras deben ser continuas en $x = x_a$ y $x = x_b$ se puede obtener un sistema de cuatro ecuaciones algebraicas con cinco incógnitas dadas por los coeficientes A_i y B_i . La última ecuación se obtendrá por la condición de normalización según la cual la probabilidad de encontrar al electrón en cualquier punto del espacio debe ser igual a la unidad. Así pues resolviendo dicho sistema de ecuaciones se encuentra que la probabilidad P de que el electrón que inicialmente incide desde la región I contra la barrera de potencial se encuentre en un punto dado x de la región III viene dada por

$$P(x) = |\psi_{III}(x)|^2 = \psi_{III}(x) \cdot \psi_{III}(x)^* = |A_{III}|^2 = \frac{1}{1 + \frac{(\kappa^2 + k_I^2)^2}{(4\kappa^2 k_I^2) \sinh^2(\kappa d)}} \quad [1.2]$$

donde $\kappa = [2m(\phi - E)]^{1/2}/\hbar$ y $k_I = [2mE]^{1/2}/\hbar$. Finalmente considerando el límite de fuerte atenuación ($\kappa d \gg 1$) podemos escribir

Capítulo 1: Introducción

$$P \cong \frac{16\kappa^2 k_I^2}{(\kappa^2 + k_I^2)^2} e^{-2\kappa l} \quad [1.3]$$

Así pues, esta sencilla ejemplificación del efecto túnel nos muestra que la probabilidad de que los electrones atraviesen la barrera decae exponencialmente con la anchura de ésta. Este resultado es una característica general del proceso de túnel independientemente de la forma de la barrera y este hecho, como veremos más adelante, es el que proporciona al STM una gran sensibilidad a la escala local.

1.1.2. Formalismo de Bardeen.

En la sección anterior hemos estudiado la probabilidad de que un electrón atravesase una barrera de potencial cuadrada que podría representar de un modo muy simplificado la barrera de potencial de una unión túnel. Sin embargo, el estudio de una unión túnel real compuesta por una punta de dimensiones atómicas cuya estructura es siempre desconocida y que se encuentra situada a unos pocos angstroms de una superficie es un problema extraordinariamente complejo por lo que su solución requiere realizar aproximaciones. Una de las más empleadas ha sido la llevada a cabo por John Bardeen quien en 1961 estudió el problema de la transferencia de electrones a través de una unión túnel metal-aislante-metal unidimensional [Bardeen'61]. Recuérdese que tal y como hemos comentado anteriormente el estudio realizado en un sistema unidimensional es equivalente a suponer que los electrodos metálicos A y B son planos y están paralelos entre sí. La aproximación de Bardeen consiste en suponer que la interacción entre ambos electrodos durante el proceso de túnel es lo suficientemente débil como para considerar que los estados electrónicos de punta y muestra son los mismos que si ambos electrodos son estudiados por separado. Esto equivale a asumir que los estados electrónicos de ambos electrodos no se ven afectados por el proceso de túnel. Así pues, considero, en primer lugar, un estado cuántico del sistema completo formado por los dos electrodos A y B descrito por una única función de onda ψ_0 . Del mismo modo considero el estado cuántico del sistema después de la transferencia de un electrón desde un estado m del electrodo A a un estado n del electrodo B descrito por la función de onda ψ_{mn} . Entonces, según la aproximación de Bardeen podemos considerar que para $x \leq x_A$ el estado cuántico del sistema descrito por la función de onda ψ_0 es autoestado de un hamiltoniano planteado exclusivamente en términos del electrodo A como si no existiese el B . Debido a la presencia de la barrera, la amplitud de dicha función de onda debe decaer exponencialmente en la región $x_A \leq x \leq x_B$ de modo que cuando entra en B su amplitud es pequeña en

comparación con la amplitud de las funciones de onda de los autoestados de B . Del mismo modo en la región $x \geq x_B$ el estado del sistema descrito por ψ_{mn} será un autoestado de un hamiltoniano planteado exclusivamente en términos de B , como si no existiese A . La función de onda asociada a este estado decae exponencialmente en la barrera de modo que su amplitud cuando llega a A es tan pequeña que se puede despreciar con respecto a la amplitud de la función de onda de los autoestados de A . Un dibujo esquemático de la aproximación de Bardeen puede encontrarse en la figura 1.3.

Tal y como han sido definidas ψ_0 y ψ_{mn} , éstas pueden considerarse como las funciones de onda de los autoestados de todo el sistema con energías W_0 y W_{mn} . De este modo, considerando el proceso de túnel como una pequeña perturbación al sistema, la función de onda que describe el estado del mismo en un instante t puede expresarse en su forma más general como una combinación lineal de la función de onda del estado inicial ψ_0 y de aquellas asociadas a todos los posibles estados finales ψ_{mn}

$$\psi = a(t)\psi_0 e^{-\frac{iW_0 t}{\hbar}} + \sum_{mn} b_{mn}(t)\psi_{mn} e^{-\frac{iW_{mn} t}{\hbar}} \quad [1.4]$$

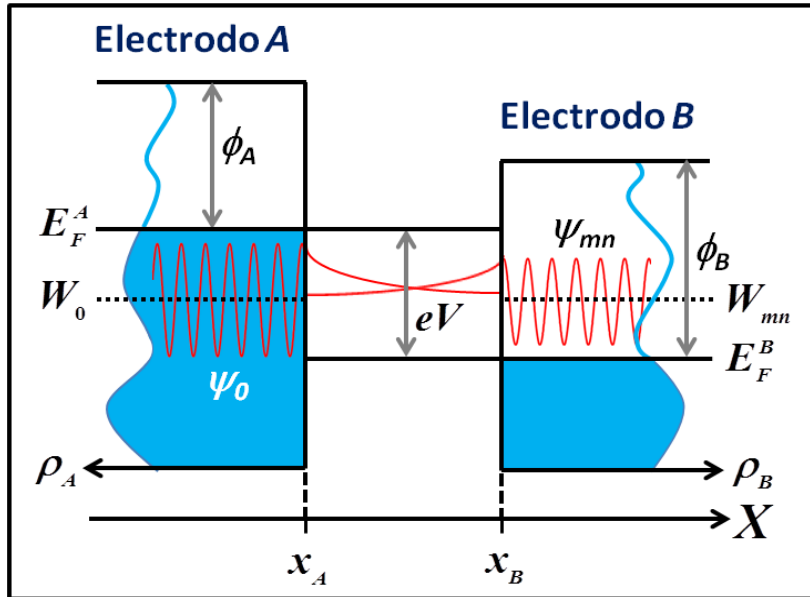


Figura 1.3. Representación esquemática de la aproximación de Bardeen del proceso de túnel de un electrón en un estado m del electrodo A con energía W_0 a un estado n del electrodo B con energía W_{mn} . Según dicha aproximación la interacción entre ambos electrodos durante el proceso de túnel es tan débil que ambos pueden ser tratados de un modo independiente.

Sin embargo, conviene señalar que los estados descritos por las funciones de onda ψ_0 y ψ_{mn} no son estrictamente ortogonales ya que en realidad pertenecen a dos electrodos

Capítulo 1: Introducción

estudiados de manera independiente, por lo que la expresión anterior es solamente una aproximación a la solución más general del sistema. En cualquier caso, si sustituimos la función de onda dada por la expresión [1.4], que representa de un modo aproximado el estado cuántico de la unión, en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$H\psi(\vec{r},t)=i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t}$$

es posible obtener los valores de los coeficientes b_{mn} . De este modo, la probabilidad de que en un instante t tenga lugar la transición de un electrón desde el estado m de A hasta el estado n de B viene dada por

$$P_{mn}=|b_{mn}|^2=2\frac{V_{mn}^2}{\hbar^2}\left\{\frac{1-\cos\left(\frac{W_0-W_{mn}}{\hbar}t\right)}{\left(\frac{W_0-W_{mn}}{\hbar}\right)^2}\right\}; \text{ donde } V_{mn}=\int\psi_0^*(H-W_{mn})\psi_{mn}dV \quad [1.5]$$

que puede escribirse de un modo más compacto como

$$P_{mn}=|b_{mn}|^2=2\frac{V_{mn}^2}{\hbar^2}F(W_0-W_{mn}) \quad [1.6]$$

con

$$F(W_0-W_{mn})=\frac{1-\cos\left(\frac{W_0-W_{mn}}{\hbar}t\right)}{\left(\frac{W_0-W_{mn}}{\hbar}\right)^2}$$

Para tiempos suficientemente grandes tales que $t \gg \frac{W_0-W_{mn}}{\hbar}$, la función $F(W_0-W_{mn})$ tiende a cero salvo en un pequeño intervalo $-\frac{\varepsilon}{2} < \frac{W_0-W_{mn}}{\hbar} < \frac{\varepsilon}{2}$, siendo ε tan pequeño que podemos considerar que la función está uniformemente distribuida en ese intervalo. De este modo su valor en cada punto del mismo vendrá dado por la integral de dicha función extendida a todos los posibles valores de la variable $x=W_0-W_{mn}$ dividida entre la anchura del intervalo. Entonces, teniendo en cuenta que $\int_0^\infty F(x)dx = \pi\hbar t$, podemos aproximar $F(W_0-W_{mn})$ como una función constante en el intervalo $-\frac{\varepsilon}{2} < \frac{W_0-W_{mn}}{\hbar} < \frac{\varepsilon}{2}$ donde toma el valor

$\frac{\pi\hbar t}{\varepsilon}$ en cada punto del mismo siendo nula en todos los demás puntos (ver figura 1.4). Por tanto, asumiendo que ε es muy pequeño, si comparamos esta función con la distribución delta de Dirac definida como el límite cuando ε tiende a cero de $1/\varepsilon$ en el intervalo $[x - \varepsilon/2, x + \varepsilon/2]$ siendo nula en todos los demás puntos podemos escribir que

$$F(W_0 - W_{mn}) \approx \pi\hbar t \delta(W_0 - W_{mn})$$

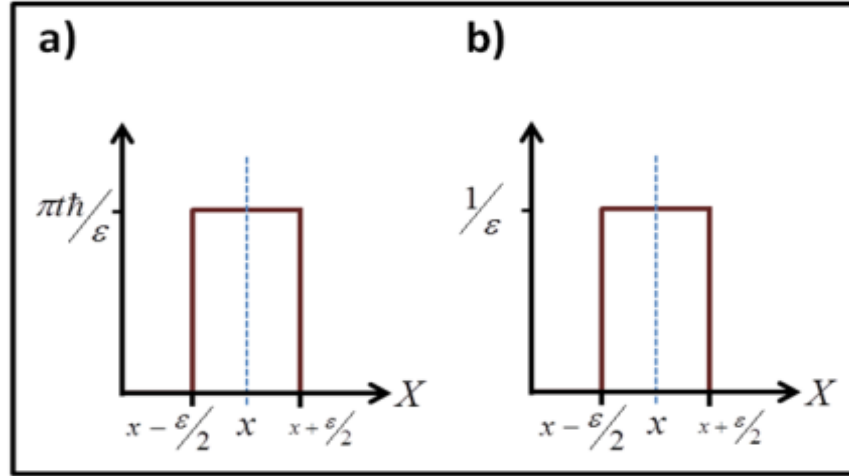


Figura 1.4. a) Aproximación de la función $F(x)$ por una función ventana rectangular de anchura ε muy pequeña. b) Definición de la distribución delta de Dirac en un punto x como el límite cuando ε tiende a cero de $1/\varepsilon$ en el intervalo $[x - \varepsilon/2, x + \varepsilon/2]$ siendo cero en el resto de puntos.

Substituyendo este valor aproximado de $F(W_0 - W_{mn})$ dado por la expresión anterior en [1.6] tenemos que

$$P_{mn} = |b_{mn}|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} t V_{mn}^2 \delta(W_0 - W_{mn}) \quad [1.7]$$

de manera que la probabilidad por unidad de tiempo de que un electrón en un estado m de A pase a un estado concreto n de B puede escribirse como

$$\frac{P_{mn}}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} V_{mn}^2 \delta(W_0 - W_{mn}) \quad [1.8]$$

Finalmente, definiendo la densidad de estados electrónicos, $\rho(E)$, de la muestra con energía E de modo que $\rho(E)dE$ es el número de estados de la muestra con energía comprendida entre E y $E+dE$, tenemos que la probabilidad total por unidad de tiempo de que un electrón en un estado m del electrodo A pase a cualquiera de los estados n del electrodo B es

Capítulo 1: Introducción

$$\frac{\mathcal{P}_{mn}}{t} = \int_0^\infty \frac{2\pi}{\hbar} V_{mn}^2 \delta(W_0 - W_{mn}) \rho(W_{mn}) dW_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} V_{mn}^2 \rho(W_{mn}) \quad [1.9]$$

Comparando la probabilidad por unidad de tiempo obtenida mediante la expresión anterior con la que nos daría la regla de oro de Fermi en teoría de perturbaciones a primer orden según la cual

$$\frac{P_{mn}}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} M_{mn}^2 \rho(W_{mn})$$

donde M_{mn} es el elemento de matriz del potencial perturbativo y $\rho(W_{mn})$ es la densidad de estados finales, encontramos que los V_{mn} pueden considerarse como los elementos de matriz debidos a un potencial perturbativo efectivo $H - W_{mn}$ que se conoce habitualmente como Hamiltoniano de Transferencia H_t . De este modo podemos escribir

$$M_{mn} = V_{mn} = \int \psi_0^* (H - W_{mn}) \psi_{mn} d^3\vec{r} \quad [1.10]$$

Es conveniente observar que esta expresión se anula excepto en la región del espacio para la cual $x \leq x_a$. Por tanto, si extendemos la integración únicamente sobre dicho intervalo podemos restar $\psi_{mn} (H - W_0) \psi_0^*$, que es nula en dicha región, para escribir la expresión anterior de un modo más simétrico

$$M_{mn} = \int_a \left[\psi_0^* H \psi_{mn} - \psi_{mn} H \psi_0^* \right] d^3\vec{r}$$

Entonces, teniendo en cuenta que V es igual a 0 para $x \leq x_a$ tenemos que para dicha región

$$H = -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V = -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2$$

de manera que podemos escribir

$$M_{mn} = -\frac{\hbar}{2m} \int_a \left[\psi_0^* \nabla^2 \psi_{mn} - \psi_{mn} \nabla^2 \psi_0^* \right] d^3\vec{r}$$

Así pues introduciendo una función escalón $S(x)$ que vale 1 en un intervalo entre un punto x_0 en el electrodo A y otro x_l en el interior de la barrera siendo cero en todos los demás puntos, podemos escribir

$$M_{mn} = -\frac{\hbar}{2m} \sum_i \int \left[\psi_0^* \nabla_i^2 \psi_{mn} - \psi_{mn} \nabla_i^2 \psi_0^* \right] S(x_i) d^3\vec{r}$$

Utilizando la relación vectorial $\nabla \cdot (a\vec{F}) = \nabla a \cdot \vec{F} + a \nabla \cdot \vec{F}$ se tiene que

$$\nabla \cdot (\psi_0^* \nabla \psi_{mn}) - \nabla \cdot (\psi_{mn} \nabla \psi_0^*) = \psi_0^* \nabla^2 \psi_{mn} - \psi_{mn} \nabla^2 \psi_0^*$$

o equivalentemente

$$\nabla \cdot (\psi_0^* \nabla \psi_{mn} - \psi_{mn} \nabla \psi_0^*) = \psi_0^* \nabla^2 \psi_{mn} - \psi_{mn} \nabla^2 \psi_0^*$$

Finalmente, a partir del teorema de Green

$$\int_V \nabla \cdot \vec{F} d^3\vec{r} = \oint_S \vec{F} \cdot \hat{n} dS$$

con $\vec{F} = \psi_0^* \nabla \psi_{mn} - \psi_{mn} \nabla \psi_0^*$ obtenemos la siguiente expresión para la integral de Bardeen

$$M_{mn} = -\frac{\hbar}{2m} \int [\psi_0^* \nabla \psi_{mn} - \psi_{mn} \nabla \psi_0^*] dS \quad [1.11]$$

donde dicha integral se extiende sobre cualquier superficie comprendida completamente en el interior de la región de vacío entre los dos electrodos.

1.1.3. Aproximación de Tersoff y Hamann.

Partiendo de la aproximación de Bardeen para la probabilidad por unidad de tiempo de la transición de un electrón en un estado μ de la punta a un estado ν de la muestra es posible deducir una expresión analítica para la corriente túnel. Supondremos que se aplica un voltaje positivo V a la muestra con respecto de la punta. Entonces, el número medio de electrones en el estado μ de la punta viene dado por el valor de la distribución de Fermi-Dirac a la energía de dicho estado $f(E_\mu)$. Del mismo modo, el número medio de “huecos” en el estado ν de la muestra disponibles para cada uno de esos electrones será $[1 - f(E_\nu + eV)]$. Asimismo, el número de posibles transiciones vendrá dado por $f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eV)]$. Por tanto, utilizando que la probabilidad por unidad de tiempo de la transición de un electrón en el estado μ de la punta a un “hueco” en el estado ν de la muestra viene dada según el formalismo de Bardeen por la ecuación [1.8], tendremos que el número medio $N_{\mu\nu}$ de transiciones de electrones desde el estado μ al estado ν puede escribirse como

$$N_{\mu\nu} = \frac{2\pi}{\hbar} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu)$$

Capítulo 1: Introducción

Entonces, el número medio total N de transferencias de electrones de la punta a la muestra se obtendrá a partir de sumar la expresión anterior a todos los estados μ de la punta y ν de la muestra. Es decir tendremos que

$$N = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mu\nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu)$$

Finalmente, el producto de N por la carga del electrón nos da la siguiente expresión para la corriente túnel entre punta y muestra

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad [1.12]$$

Si consideramos el límite de bajas temperaturas ($T \rightarrow 0$) y pequeños potenciales ($V \rightarrow 0$) es fácil observar que el factor $f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eV)]$ será igual a cero cuando $E_\mu > E_F$ ó $E_\nu + eV < E_F$. Del mismo modo será igual a 1 para todos aquellos estados μ de la punta y ν de la muestra para los cuales $E_\mu \leq E_F \leq E_\nu + eV$, siendo V pequeño. Así pues, en el límite de bajas temperaturas y pequeños potenciales dicho factor puede aproximarse por

$$eV \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F)$$

De este modo llegamos a la siguiente expresión para la corriente túnel

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} V \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F) \quad [1.13]$$

El principal problema a la hora de evaluar la expresión anterior es hallar los valores de los elementos de matriz $M_{\mu\nu}$ que pueden describirse en términos de las funciones de onda asociadas a los estados de punta y muestra mediante la expresión [1.11].

La función de onda para un estado ν de la muestra en la región de vacío puede escribirse como

$$\psi_\nu = \Omega_s^{-1/2} \sum_G a_G \exp \left[\left(\kappa^2 + |\vec{K}_G|^2 \right)^{1/2} z \right] \exp(i\vec{K}_G \cdot \vec{r}) \quad [1.14]$$

que es una expresión completamente general para las funciones de onda asociadas a los estados de un gas de electrones libres en un sólido periódico que se extienden a la región de la barrera de potencial debida a la presencia de la región de vacío [Tersoff'83, Tersoff'85]. Ω_s es

el volumen de la celda unidad de la muestra, $\kappa = \sqrt{2m\phi}/\hbar$ es el inverso de la longitud de decaimiento de las funciones de onda de los estados de la muestra en la región de vacío, ϕ es la función de trabajo y por último $\vec{K}_G = \vec{K}_{||} + \vec{G}$, donde $\vec{K}_{||}$ es un vector de onda Bloch y \vec{G} es un vector de la red recíproca de la superficie de la muestra.

Tal y como se observa en la figura 1.5, la aproximación de Tersoff y Hamann [Tersoff'83] consiste en aproximar los estados electrónicos de la punta por aquellos de un gas de electrones libres encerrados en un pozo de potencial esférico. Así, el valor de las funciones de onda en la región de vacío asociadas a los estados electrónicos de la punta vendrá dado por las soluciones de la ecuación de Schrödinger para un potencial esférico de radio R en la región $r > R$ donde R es el radio de curvatura de la punta. Las funciones de onda en la región de vacío obtenidas de este modo para los electrones en el estado μ de la punta vienen dadas por

$$\psi_v = \Omega_t^{-1/2} c_t \kappa \text{Re}^{kR} \frac{e^{-\kappa|\vec{r}-\vec{r}_0|}}{\kappa|\vec{r}-\vec{r}_0|} \quad [1.15]$$

donde se ha descartado la exponencial positiva por carecer de significado físico ya que diverge en el infinito y además se ha despreciado la dependencia angular de ψ_μ de manera que solamente se han considerado las soluciones para las cuales $l = 0$. Debido a su simetría esférica las funciones de onda descritas por la ecuación anterior son análogas a las de los electrones en un orbital de tipo s . La constante Ω_t que aparece en la expresión para la función de onda del estado μ de la punta es el volumen de la celda unidad de la red cristalina de ésta y \vec{r}_0 es la posición del centro del potencial esférico que la representa. Por una mayor simplicidad supondremos que las funciones de trabajo de punta y muestra son iguales. La constante c_t depende de la geometría de la punta, de su estructura electrónica así como de la condición de contorno entre la punta y el vacío. Así se escoge la geometría del problema de modo que se puede tomar $c_t \approx 1$.

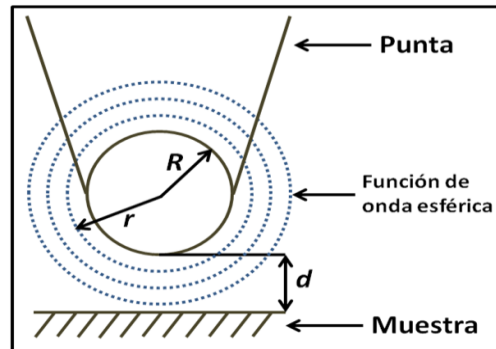


Figura 1.5. Aproximación de los estados electrónicos de la punta por aquellos debidos a un gas de electrones libres encerrados en un pozo de potencial esférico de radio R .

Capítulo 1: Introducción

Por tanto sustituyendo las funciones de onda de los respectivos estados μ y ν de punta y muestra en la expresión [1.10] obtenida a partir del formalismo de Bardeen para los elementos de matriz se obtiene que

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi\kappa^{-1} \Omega_t^{-1/2} \kappa \text{Re}^{\kappa R} \psi_\nu(\vec{r}_0)$$

Finalmente si sustituimos este valor de los elementos de matriz en la expresión [1.13] obtenida para la corriente túnel en el límite de bajas temperaturas y pequeños potenciales tendremos que

$$I = 32\pi^3 \hbar^{-1} e^2 V \phi^2 D_t(E_F) R^2 \kappa^{-4} e^{2\kappa R} \sum_\nu |\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F) \quad [1.16]$$

donde $\sum_\nu |\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F)$ es la densidad de estados de la muestra al nivel de Fermi en el punto \vec{r}_0 , esto es, la densidad local de estados (LDOS, del inglés Local Density of States) de la muestra al nivel de Fermi. Del mismo modo $D_t(E_F)$ es la densidad de estados al nivel de Fermi de la punta.

Por lo tanto, la expresión [1.16] nos dice que la corriente túnel depende en general de las densidades de estados al nivel de Fermi de punta y muestra. De este modo, si la densidad de estados de la punta se mantiene constante mientras ésta se desplaza sobre la superficie de la muestra, la corriente túnel en cada punto de la superficie será proporcional a la densidad local de estados de la muestra en dicho punto.

Finalmente, podemos observar que, debido al decaimiento exponencial característico del proceso de túnel de las funciones de onda en la región de vacío con la anchura de ésta, tendremos que $|\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \propto e^{-2\kappa d}$ siendo $\kappa = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}$. Por tanto, la corriente túnel decaerá

exponencialmente con la distancia entre punta y muestra (d) como $I_T \propto e^{-2\frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}d}$. Esto implica que una variación de un Angstrom ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) en la distancia punta-muestra produce un cambio de un orden de magnitud en la corriente túnel. Este hecho hace que el STM sea extremadamente sensible a las variaciones de corriente producidas ya sea por cambios locales en la densidad de estados como por cambios en la topografía de la superficie durante el desplazamiento de la punta sobre la misma.

Es conveniente recordar que la expresión [1.16] solamente es válida para voltajes muy bajos y para puntas con simetría esférica. Sin embargo es posible obtener una expresión para el caso más general en el que aplicamos una diferencia de potencial V a la muestra con respecto de una punta con una estructura arbitraria [Selloni'85, Lang'86]. En este caso la contribución a la corriente túnel de los estados de punta y muestra con energías entre E_F y $E_F + eV$ es integrada con un cierto factor denominado coeficiente de transmisión $T(\vec{r}_o, E, eV)$

$$I_T(\vec{r}_o, V) \propto \int_{E_F}^{E_F + eV} \rho_T(E - eV) \rho_S(\vec{r}_o, E) T(\vec{r}_o, E, eV) dE \quad [1.17]$$

donde $\rho_T(E - eV)$ es la densidad de estados de la punta y $\rho_S(\vec{r}_o, E)$ es la densidad local de estados de la muestra evaluada en \vec{r}_o . El coeficiente de transmisión $T(\vec{r}_o, E, eV)$ representa la probabilidad de una transición entre estados de punta y muestra con una energía E cuando se aplica entre ambos electrodos una diferencia de potencial V y, viene dado por

$$T(\vec{r}_o, E, eV) = e^{-2\kappa S(\vec{r}_o)} \text{ con } \kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(\bar{\phi} - E)} \quad [1.18]$$

siendo $S(\vec{r}_o)$ la distancia punta-muestra sobre el punto \vec{r}_o de la superficie, κ el inverso de la longitud de decaimiento de las funciones de onda en la región de vacío de los estados de la muestra y $\bar{\phi}$ una altura promedio de la barrera de potencial entre punta y muestra definida como

$$\bar{\phi} = \frac{1}{2}(\phi_T + \phi_S + eV) \quad [1.19]$$

Así, la ecuación [1.17] nos indica que la corriente de túnel puede entenderse como una convolución de la densidad de estados de la punta con la densidad de estados de la muestra y con el coeficiente de transmisión. Finalmente, obsérvese en [1.18] que, de nuevo, está presente el decaimiento exponencial de la probabilidad de la transición con la distancia entre punta y muestra.

1.2. Desarrollo experimental de la microscopía de efecto túnel.

Las primeras medidas experimentales de la corriente por efecto túnel fueron realizadas en una unión metal-aislante-metal [Fisher'61]. No obstante, debido a la dependencia exponencial de la corriente túnel con la distancia entre los electrodos, estas medidas no fueron

Capítulo 1: Introducción

muy precisas como consecuencia de las irregularidades presentes en la capa del material aislante. Por todo ello el siguiente paso fue el uso de una región de vacío como aislante que, además, tiene la ventaja de que permite variar la distancia entre electrodos. Sin embargo, el principal problema en el desarrollo de este método fue controlar de un modo preciso la distancia entre ambos electrodos como consecuencia principalmente de las vibraciones mecánicas. Las primeras medidas exitosas en uniones túnel de este tipo fueron realizadas en 1971 por Young, Ward y Scire [Young'71] quienes construyeron un dispositivo que llamaron “topografiner” [Young'72] con el que midieron una curva I - V de la unión metal-vacío-metal desde el régimen de túnel hasta el de emisión de campo. En este caso los electrodos metálicos empleados consistieron en una punta afilada de tungsteno y una superficie de Pt(111). Sin embargo, este dispositivo no permitió realizar imágenes de topografía de la superficie en el régimen de túnel debido a la falta de precisión en el movimiento de barrido de la punta sobre la superficie mientras se controlaba simultáneamente la distancia punta-muestra. Una década después Binnig y Rohrer consiguieron construir un dispositivo con la estabilidad suficiente para realizar dicho movimiento de barrido en el régimen de túnel. En ese momento nació la microscopía de efecto túnel.

1.2.1. Componentes principales de un STM.

Los elementos más importantes de un microscopio de efecto túnel son la cabeza, el sistema de amortiguamiento de vibraciones mecánicas y una unidad de control que permita controlar el funcionamiento del STM.

- Cabeza del microscopio: Tal y como mencionamos con anterioridad, un microscopio de efecto túnel consiste básicamente en una punta metálica que es acercada a la superficie de una muestra a distancias típicamente de unos cuantos angstroms. Esta punta se encuentra en la cabeza del microscopio unida a un sistema de barrido basado en materiales piezoeléctricos que permiten el desplazamiento de la punta del STM con respecto a la superficie de la muestra. El efecto piezoeléctrico fue descubierto por Pierre Curie y Jacques Curie en 1880 quienes colocaron una placa delgada de cuarzo entre dos láminas de estaño y vieron que si ejercían una tensión vertical en la placa de cuarzo colgando de ella una masa, medían una diferencia de potencial entre los electrodos de estaño. Posteriormente Lippman predijo la existencia del efecto piezoeléctrico inverso cuya existencia fue rápidamente verificada por Pierre y Jacques Curie en 1882 quienes observaron que aplicando una diferencia de potencial a los electrodos de la placa de cuarzo se producía una deformación en la misma. Además, se tiene que para pequeñas diferencias de potencial, la deformación producida en un material

piezoeléctrico es lineal con dicha diferencia de potencial aplicada y la constante de proporcionalidad depende del material así como también de su forma y dimensiones. Esta dependencia lineal es la que permite el diseño de microscopios en los que es posible desplazar de un modo preciso la punta a lo largo de la superficie.

A comienzos de la instrumentación del STM predominaban los microscopios basados en el diseño inicial de Binnig y Rohrer [Binnig'82]. Este microscopio contiene tres cerámicas piezoeléctricas dispuestas en forma de trípode que permitían mover independientemente la punta en las direcciones x , y , z . Estas tres cerámicas piezoeléctricas, que a partir de ahora llamaremos piezos, presentaban forma de paralelepípedo y estaban metalizadas en dos de sus caras, de modo que, aplicando una diferencia de potencial entre ambos, se producía una deformación resultante en un desplazamiento de la punta dado por

$$\Delta x = d_{31} V \frac{L}{h}$$

donde d_{31} es un parámetro que depende del material piezocerámico, V es el voltaje aplicado, L es la longitud del piezo y h su espesor. Así, aplicando convenientemente un voltaje a los piezos x e y era posible desplazar la punta por un área de la muestra. Del mismo modo, un voltaje aplicado al piezo z permitía alejar o acercar la punta con respecto de la superficie. En la Figura 1.6 se muestra un dibujo esquemático extraído de [Binnig'82] de este tipo de microscopios. Es importante decir que este microscopio les permitió adquirir las primeras imágenes de STM de la superficie de Si(111)-7x7 [Binnig'83].

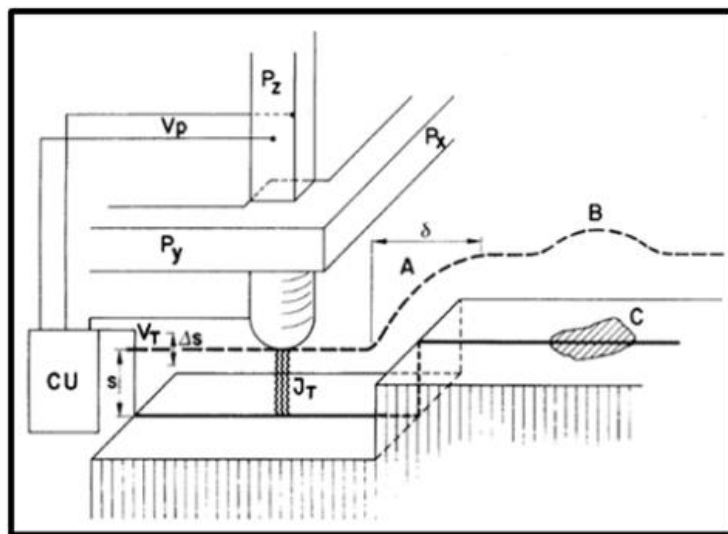


Figura 1.6. Dibujo esquemático del microscopio con forma de trípode diseñado por Binnig y Rohrer. Extraído de [Binnig'82].

Capítulo 1: Introducción

En 1986 Binnig y Smith desarrollaron un nuevo diseño de microscopio consistente en una piezocerámica con forma de tubo [Binnig'86]. Esta cerámica piezoeléctrica se encontraba dividida en su parte externa en cuatro sectores mientras que su cara interna presentaba un único electrodo que se utilizaba para el desplazamiento de la punta en el eje z . Dos de los sectores de la cara externa eran empleados para el movimiento x e y mientras que a los otros dos se les aplicaba un voltaje con el fin de mejorar la linealidad. La punta se encontraba unida al centro de uno de estos cuadrantes. En la Figura 1.7 se observa un dibujo esquemático de este microscopio.

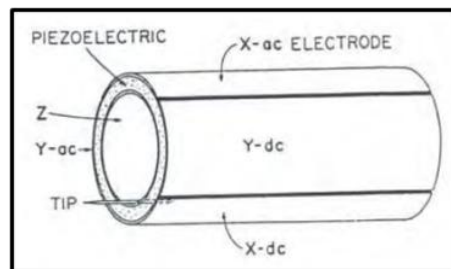


Figura 1.7. Dibujo esquemático del microscopio con forma de tubo diseñado por Binnig y Smith. Extraído de [Binnig'86].

En el primer diseño anteriormente descrito, el acercamiento de la muestra a la punta desde unos cuantos milímetros hasta el régimen de túnel era realizado mediante un dispositivo basado en piezoeléctricos bautizado con el nombre de *louse* (piojo, en inglés). Este dispositivo no solo permitía realizar este movimiento de aproximación de la punta a la superficie de un modo preciso sino que además, en su versión más reciente, incorporaba varias etapas de amortiguación de vibraciones [Gerber'86]. En cambio, en el diseño de Binnig y Smith el acercamiento entre punta y muestra se hacía de un modo manual mediante unos tornillos micrométricos conectados a una serie de palancas que permitían el acercamiento en pasos del orden de 100 \AA [Bryant'86]. Este dispositivo de aproximación estaba basado en un diseño anterior llevado a cabo por Demuth y colaboradores [Demuth'86].

Posteriormente, apareció el diseño desarrollado por Besocke [Besocke'87] que en la actualidad es uno de los más utilizados con ciertas variaciones. En este diseño, la propia cabeza del STM permite que la punta realice un movimiento de barrido a lo largo de las direcciones x e y , los desplazamientos verticales en el régimen de túnel, así como también el acercamiento de la punta hasta el régimen de túnel. Este microscopio consiste en un disco metálico con cuatro tubos piezocerámicos pegados en él por un extremo. En el otro extremo de los tres piezos externos se encuentran pegadas unas bolas. Con un portamuestras consistente en un anillo con tres rampas dispuestas en forma de hélice, las bolas pueden deslizarse por las rampas. De este modo, si se aplican de forma oportuna los voltajes a los

piezos externos de forma que éstos se doblen de forma tangencial, la muestra se acerca o aleja con respecto a la punta que se encuentra en el piezo central. Por otra parte, aplicando una rampa de voltaje a los sectores orientados a lo largo de la dirección x se realizaría un barrido en una línea a lo largo de dicha dirección. Para barrer un área de la muestra, además de esta rampa de voltaje a los sectores x , hay que aplicar también una rampa de voltaje a todos los sectores orientados en la dirección y .

- Sistema de aislamiento de vibraciones: Tal y como se comentó al inicio de esta sección, antes de la invención del STM por parte de Binnig y Rohrer hubo varios intentos de producir una unión túnel controlada. Sin embargo todos ellos fracasaron principalmente debido a problemas para aislar las vibraciones. Así, uno de los principales problemas encontrados en el desarrollo de la microscopía de efecto túnel ha sido precisamente dotar al STM de un buen aislamiento frente a vibraciones mecánicas. En este punto es interesante notar que con este tipo de microscopios se pueden alcanzar resoluciones del orden del picómetro que es 6 órdenes de magnitud más pequeño que la amplitud, por ejemplo, de cualquier vibración del suelo. Dada la dependencia exponencial de la corriente túnel con la distancia punta-muestra es crucial dotar al STM de un sistema de aislamiento mecánico en el intervalo de frecuencias apropiado. Para ello deberemos tener en cuenta que las principales fuentes de ruido mecánico son vibraciones del edificio con frecuencias típicas de 1-20 Hz, dispositivos de ventilación de sistemas eléctricos con frecuencias típicas de 10-100Hz, frecuencia de resonancia del STM en el intervalo de 1-10kHz y el ruido acústico.

El primer paso para un correcto aislamiento de vibraciones consiste en diseñar la cabeza del STM de modo que sea lo más rígida posible con el objetivo primordial de que tenga una elevada frecuencia de resonancia. Adicionalmente, el microscopio debe aislarse del resto del sistema de UHV que lo contiene mediante una etapa de amortiguación consistente en unos muelles o piezas de materiales con una baja frecuencia de resonancia, cuyas posibles vibraciones son amortiguadas ya sea mediante corrientes de remolino o por la propia masa del microscopio. Así, la función de transmisión de vibraciones entre el STM y esta etapa de amortiguamiento definida como el cociente entre la amplitud de las vibraciones en el STM y la amplitud de las vibraciones de la etapa de amortiguamiento debe ser lo más pequeña

posible. Esta función de transmisión K puede escribirse como $K = \left(\frac{f_{etapa}}{f_{STM}} \right)^2$ donde f_{STM} y

f_{etapa} son respectivamente las frecuencias de resonancia del STM y de la etapa de amortiguación. Así, teniendo en cuenta que, tal y como dijimos anteriormente, para poder obtener resolución atómica debemos disminuir la amplitud de las vibraciones procedentes del

Capítulo 1: Introducción

entorno del STM en un factor 10^{-6} , será necesario que $K \leq 10^{-6}$. Además, cuando el STM forma parte de un sistema complejo como es el caso de una campana de ultra-alto-vacío suele colocarse una etapa de amortiguación externa que generalmente consiste en unas patas neumáticas con una frecuencia de resonancia baja sobre las que descansa el propio sistema que contiene el STM.

- Unidad de control: El funcionamiento del STM se coordina mediante una electrónica que aplica los correspondientes voltajes a los piezos. Esta electrónica, a su vez, está dirigida por un software con una función doble: por un lado, debe controlar a través de la electrónica el movimiento de la punta del microscopio con respecto de la muestra, realizar la realimentación, aplicar una diferencia de potencial entre ambas así como medir la corriente que atraviesa dicha unión túnel y, por otra parte, debe registrar los datos obtenidos durante la medida. El software empleado en la adquisición de datos de STM durante las medidas realizadas en la siguiente tesis ha sido el WSxM desarrollado por Nanotec Electrónica S.L. [Horcas'07].

1.2.2. Modos de operación.

Un STM puede adquirir imágenes por dos modos de medida diferentes. En ambos modos la punta es desplazada por una región de la muestra mediante la aplicación de rampas de voltaje sobre los sectores x e y de los piezos del microscopio. En el modo más utilizado de ellos, denominado modo de corriente constante, la distancia entre punta y muestra es regulada mediante un bucle de realimentación de modo que la corriente túnel se mantenga constante en todos los puntos de la imagen. Los desplazamientos verticales de la punta con respecto a la muestra requeridos para este fin quedan registrados obteniéndose de este modo un mapa tridimensional de la región examinada. Nótese que dicho mapa no nos da las diferencias de altura reales entre los distintos puntos de la región examinada sino que, como vimos anteriormente, la dependencia de la corriente de túnel con la densidades de estados de punta y muestra hace que el mapa obtenido sea debido a una mezcla de diferencias de alturas reales y cambios en la densidad local de estados de la muestra, suponiendo que la densidad de estados de la punta no cambia durante la medida. Otro modo de medida de un STM consiste en mantener fija la altura z aplicando un voltaje fijo al sector responsable del movimiento z del piezo, mediante la desconexión del circuito de realimentación, mientras se miden las variaciones de corriente. De este modo se obtiene un mapa de corriente. La principal ventaja de este método es que permite barrer un área más rápidamente que el modo de corriente constante en el que las operaciones involucradas en el bucle de realimentación obligan a

medir con más lentitud. En cambio, este método de medida presenta el inconveniente de que no es apropiado para medir grandes regiones ya que la punta podría entrar en contacto con cualquier objeto presente en la superficie, tales como escalones, agregados atómicos, etc. Por otra parte para poder desconectar el bucle de realimentación durante un largo periodo de tiempo es necesaria una gran estabilidad térmica. En caso contrario la deriva térmica debida a pequeñas contracciones y dilataciones de la punta, de la muestra así como de los distintos componentes del microscopio podría provocar que entraran en contacto.

Finalmente, el STM también es muy útil para realizar medidas de espectroscopía túnel que permiten obtener información de la estructura electrónica de la superficie de la muestra a la escala local. Existen numerosos tipos de medidas de espectroscopía túnel, entre los cuales se pueden mencionar los siguientes:

- **Curvas I - V :** Este tipo de medidas permiten obtener la densidad local de estados en un punto de la muestra en función de la energía. Para ello es necesario variar de forma continua el voltaje aplicado a la muestra, mientras se mantiene fija la distancia punta-muestra con el circuito de realimentación desconectado, y registrar la corriente para cada valor del voltaje. Las variaciones en la pendiente de estas curvas reflejan las variaciones de la conductancia entre punta y muestra. Sin embargo, estas variaciones suelen ser muy pequeñas por lo que suele resultar más útil obtener la conductancia diferencial dI/dV . De este modo, si derivamos la ecuación [1.17] con respecto del voltaje obtenemos que

$$\begin{aligned} \frac{dI_T}{dV}(\vec{r}_o, V) &\propto \rho_T(E_F) \rho_S(\vec{r}_o, E_F + eV) T(\vec{r}_o, E_F + eV, eV) + \\ &+ \int_{E_F}^{E_F + eV} \rho_T(E - eV) \rho_S(\vec{r}_o, E) \frac{dT(\vec{r}_o, E, eV)}{dV} dE + \int_{E_F}^{E_F + eV} \frac{d\rho_T(E')}{dE'} \rho_S(\vec{r}_o, E) \frac{dT(\vec{r}_o, E, eV)}{dV} dE \end{aligned}$$

Por tanto, si asumimos que la densidad de estados de la punta y que el coeficiente de transmisión T son constantes en el intervalo de energías $E_F, E_F + eV$, las dos integrales de la expresión anterior se anulan, de manera que tenemos que

$$\frac{dI_T}{dV}(\vec{r}_o, V) \propto \rho_T(E_F) \rho_S(\vec{r}_o, E_F + eV) T(\vec{r}_o, E_F + eV, eV) \quad [1.20]$$

De este modo, la conductancia diferencial en un punto \vec{r}_o de la superficie de la muestra será proporcional a la densidad de estados de la muestra en \vec{r}_o con una energía eV respecto del nivel de Fermi.

Capítulo 1: Introducción

- **Curvas I-Z:** También resultan de interés las curvas obtenidas variando la distancia punta-muestra y registrando la corriente. En este caso, dada la dependencia exponencial de la corriente túnel con la distancia punta-muestra observada en las expresiones [1.17] y [1.18], si representamos la curva en escala logarítmica la pendiente será proporcional a la función de trabajo promedio de la unión túnel dada por [1.19].

- **Curvas Z-V:** Del mismo modo, también podrían obtenerse curvas en las que se aplica una rampa de potencial a la muestra y se registra para cada valor de éste la variación de la distancia punta-muestra necesaria para mantener constante la corriente. Este tipo de curvas son muy útiles para estudiar los estados electrónicos por encima de la barrera de potencial de la unión túnel en el régimen de emisión de campo.

1.2.3. Versatilidad del STM.

Tal y como se comentó al inicio de este capítulo, el STM presenta una gran capacidad de operar en distintos ambientes y en un amplio intervalo de temperaturas, lo que le ha permitido estudiar fenómenos de muy diversa naturaleza. En esta sección haremos un breve resumen del amplio abanico de posibilidades que esta técnica ofrece de cara al estudio a la escala local de procesos en superficies.

En los comienzos de la microscopía de efecto túnel las medidas de STM eran realizadas en ultra-alto vacío (UHV) y a temperatura ambiente. Sin embargo, pronto surgió la necesidad de estudiar fenómenos presentes a baja temperatura y ello hizo que aparecieran los primeros microscopios de efecto túnel con capacidad de operar a bajas temperaturas. En el diseño de estos primeros microscopios de baja temperatura, el propio microscopio se hallaba inmerso en el material refrigerante [Smith'86]. Posteriormente D. Eigler desarrolló el primer microscopio de efecto túnel compatible con UHV y con capacidad para operar a bajas temperaturas [Weiss'92]. Esto le permitió demostrar la capacidad del STM para manipular con precisión atómica adátomos individuales sobre superficies limpias [Eigler'90]. Asimismo, estos microscopios presentan una elevada resolución en energías por lo que resultan ser de especial utilidad en estudios de espectroscopía túnel [Manoharan'00]. Más tarde surgieron los microscopios de efecto túnel de temperatura variable (VT-STM, del inglés Variable Temperature Scanning Tunneling Microscope) [Bott'95]. La principal ventaja de este tipo de microscopios es que permiten cambiar la temperatura de la muestra lo que les convierte en una herramienta muy útil en el estudio de procesos dinámicos en superficies en los que la temperatura de la muestra juega un importante papel. En particular, estudios de la difusión

superficial de adátomos [Bott'96, Brune'99, Lauhon'00, Custance'03] así como de transiciones de fase en superficies [Brihuega'05] han sido realizados mediante este tipo de microscopios. Típicamente, los VT-STM pueden operar entre temperaturas ligeramente superiores a temperatura ambiente y temperaturas del orden de 30 K. Sin embargo, posteriores diseños han permitido realizar medidas de STM con la muestra a altas temperaturas lo que ha hecho posible estudiar *in situ* procesos que tienen lugar sobre superficies a altas temperaturas. Un ejemplo es el estudio del crecimiento en UHV de una capa de grafeno sobre superficies de Ru(0001) [Gunther'11].

Por otra parte, en lo referente al intervalo de presiones compatible con el funcionamiento del STM, éste no sólo se limita a presión ambiente y UHV sino que también existen diseños que permiten operar a altas presiones parciales de uno o varios gases [McIntyre'92]. Este tipo de microscopios son muy útiles para obtener información a la escala atómica acerca de los mecanismos de reacciones químicas en superficies. En particular son útiles para determinar sitios activos para la catálisis de reacciones debida a la adsorción de los reactivos en la superficie.

Adicionalmente, la gran versatilidad del STM le permite también trabajar en líquidos [Sonnenfeld'86] lo que ha dado lugar al desarrollo del STM electroquímico [Liu'86]. En este tipo de microscopios tanto la muestra como la punta se encuentran en una disolución electrolítica. Así, el conjunto formado por punta, muestra y disolución es similar a una celda electroquímica donde los electrodos serían la punta y la muestra. En las celdas electroquímicas las reacciones químicas en la superficie de los electrodos son controladas mediante potenciales eléctricos. En un STM electroquímico se utiliza también un electrodo de referencia. En este tipo de microscopios suele ser frecuente hacer medidas de voltametría en la punta y en la muestra consistentes en medir la corriente en el electrodo en función del voltaje aplicado al mismo.

Otra variedad del STM es el microscopio de efecto túnel polarizado en spin (SP-STM, del inglés Spin Polarized Scanning Tunneling Microscope). En el SP-STM se utiliza una punta magnética. El principio de funcionamiento de este tipo de microscopio se basa en la observación experimental llevada a cabo por Julliere quien encontró que la resistencia de una unión túnel con electrodos planos ferromagnético-aislante-ferromagnético en un campo magnético depende de la orientación relativa de la magnetización de ambos electrodos [Julliere'75]. Así, si ambos electrodos presentan la misma magnetización, la resistencia es menor que en el caso en que las magnetizaciones de ambos electrodos sean antiparalelas. De este modo, con objeto de mantener la corriente constante, la punta se alejará de la superficie

Capítulo 1: Introducción

una mayor distancia para el caso en que la magnetización de la punta y de la muestra coinciden que en el caso en que ambas son antiparalelas. Esta dependencia de la corriente túnel con la orientación relativa de la magnetización de punta y muestra disminuye al aumentar la temperatura y el voltaje túnel. Por último, es importante señalar que los experimentos con SP-STM pueden hacerse con o sin un campo magnético externo. Si se aplica un campo magnético externo, es posible cambiar la orientación de la magnetización de la muestra con respecto a la de la punta.

Finalmente, es interesante destacar el túnel inelástico (IET, del inglés Inelastic Electron Tunneling). La mayor parte de los electrones que atraviesan una unión túnel parten de un estado de uno de los electrodos a otro estado con la misma energía perteneciente al otro electrodo. Sin embargo, algunos de los electrones, al alcanzar el otro electrodo, pierden parte de su energía de modo que van a parar a un estado del segundo electrodo con una energía inferior a la que tenía en el estado en que se encontraba en el electrodo inicial. El principal mecanismo de pérdida de energía de los electrones al atravesar la unión túnel consiste en la excitación por parte de éstos de vibraciones, especialmente cuando hay adsorbatos moleculares en la superficie. Por esta razón la espectroscopía basada en el túnel inelástico (IETS, del inglés Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy) resulta muy útil para extraer información relacionada con los modos de vibración de adsorbatos moleculares depositados sobre una superficie [Hahn'00].

1.3. Sistema experimental

En esta sección vamos a describir detalladamente el sistema en el que se ha realizado casi la totalidad de los experimentos que se presentarán en este manuscrito. El principal objetivo de esta sección es proporcionar una descripción del sistema experimental con el detalle suficiente para facilitar una mayor comprensión de la metodología empleada en los experimentos descritos en los capítulos posteriores.

El punto de partida de esta tesis fue la construcción de un microscopio de efecto túnel de temperatura variable (VT-STM) basado en el diseño realizado anteriormente por el Dr. Óscar Custance durante el transcurso de su tesis doctoral [Custance'02]. En la sección 1.3.1 se describirá detalladamente el funcionamiento de este nuevo microscopio. Una vez terminado y probado en condiciones de presión ambiente con superficies de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), este STM se incorporó en un sistema de UHV existente en el laboratorio de Nuevas Microscopías que fue diseñado y construido durante la tesis doctoral del Dr. José

Capítulo 1: Introducción

Ignacio Pascual [Pascual'98]. Este sistema está dotado de dos cámaras independientes que se encuentran separadas entre sí mediante una válvula de guillotina. Cada una de estas cámaras es bombeada mediante una bomba iónica y la presión es medida a través de una sondas iónicas (ion gauge). Una de las cámaras contiene el nuevo VT-STM mientras que la otra sirve para preparar muestras y puntas en condiciones de UHV y será descrita en la sección 1.3.2. Además, unida a la cámara de preparación hay una bomba turbomolecular que se encuentra conectada directamente a una bomba primaria de tipo *scroll*, que es una bomba seca. Adicionalmente, el sistema dispone de una precámara que se puede vaciar mediante la bomba turbomolecular. Por su parte, esta precámara cuenta con una barra magnética dispuesta verticalmente. De este modo es posible introducir muestras, puntas y celdas para la evaporación de materiales de bajo punto de fusión sin necesidad de romper el vacío de todo el sistema. Finalmente, una barra magnética terminada en una pieza en forma de hoz permite la transferencia de portamuestras, portapuntas y celdas de evaporación entre la precámara, la cámara de preparación y la cámara de STM. En la Figura 1.8 se muestra una fotografía y un dibujo esquemático del sistema de UHV.

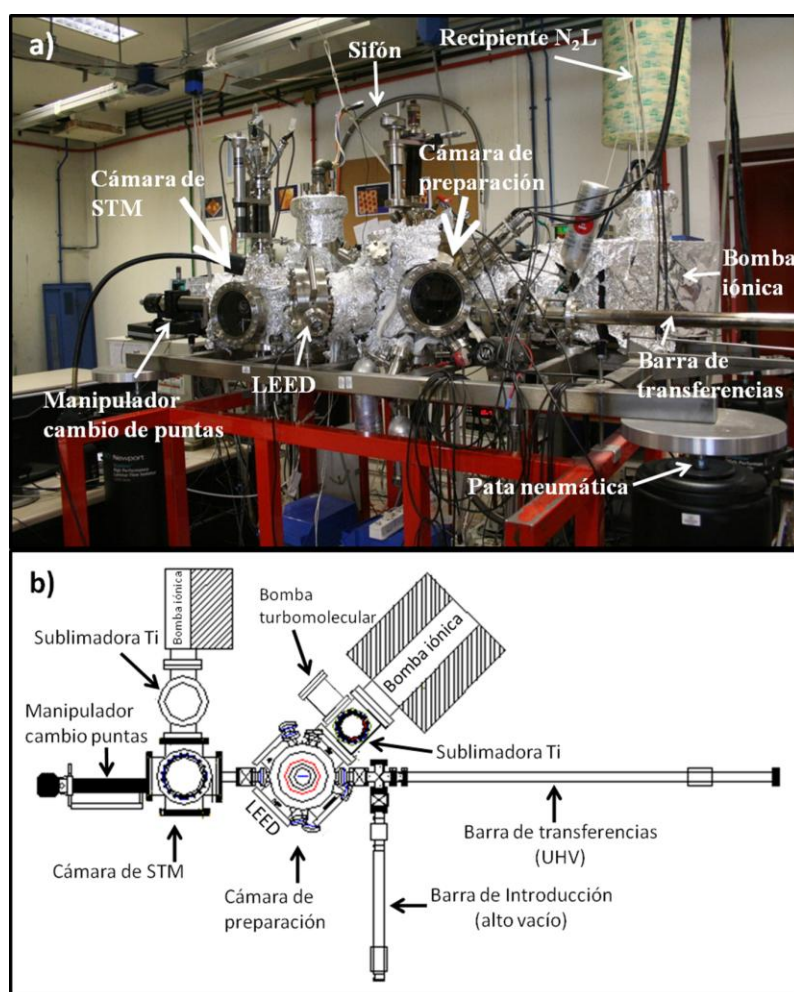


Figura 1.8. a) Fotografía del sistema de UHV con el que se ha trabajado en la presente tesis. b) Dibujo esquemático de dicho sistema de UHV.

Capítulo 1: Introducción

1.3.1. Descripción del microscopio de efecto túnel de temperatura variable construido durante la presente tesis.

Tal y como acabamos de mencionar, el punto de partida de esta tesis fue la construcción de un microscopio de efecto túnel de temperatura variable compatible con operación en UHV. En la Figura 1.9 se muestra una fotografía del interior de la cámara que contiene al nuevo microscopio donde se pueden apreciar los componentes más importantes: el microscopio, el intercambiador de calor de la muestra (que incluye un criostato de flujo continuo de helio líquido), un dispositivo que permite el cambio de puntas en condiciones de UHV, así como un lugar donde almacenar muestras, puntas y celdas de evaporación. En la fotografía también se observa una pieza con forma de hoz doble que permite transferir las muestras entre el lugar de almacenamiento y la posición de adquisición de datos con el STM, así como también acercar los portapuntas a la pinza y al microscopio. En la Figura 1.10 se muestra un dibujo esquemático con el objetivo de facilitar la identificación de los componentes que aparecen en la fotografía de la Figura 1.9. A continuación pasamos a describir cada uno de estos elementos.

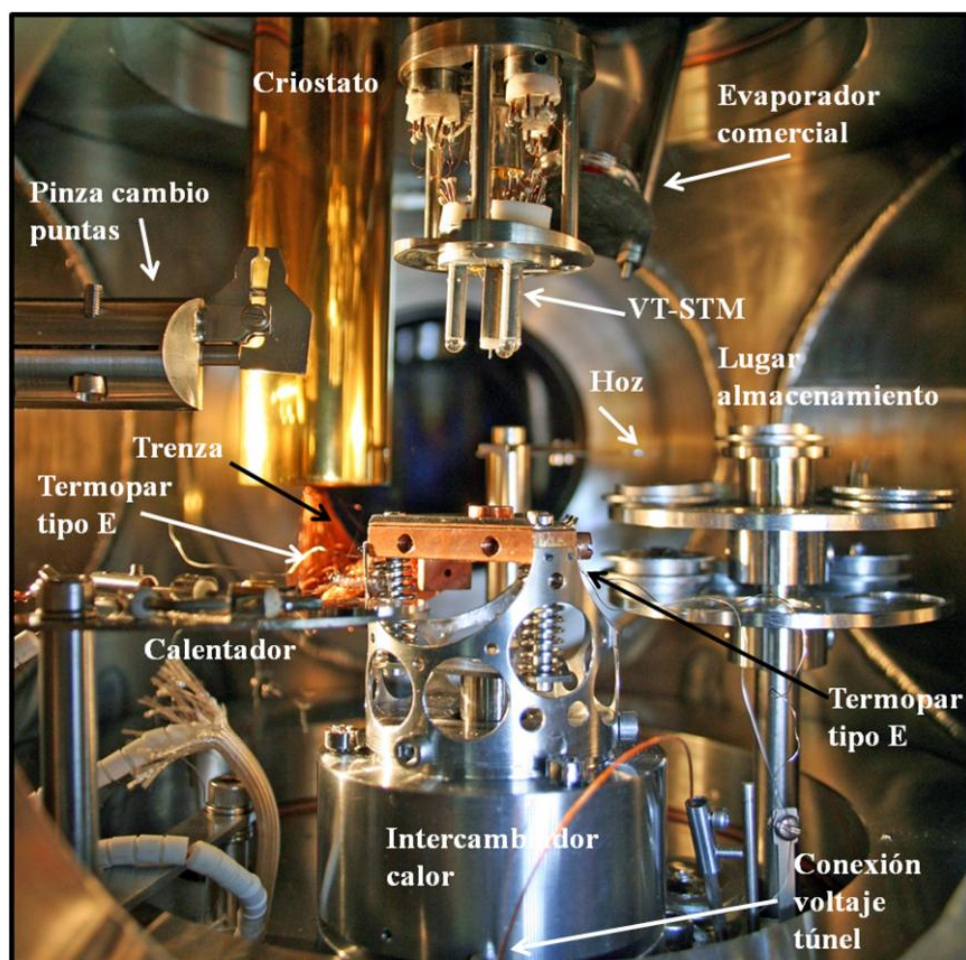


Figura 1.9. Fotografía del interior de la cámara de STM que contiene el nuevo VT-STMicroscopio construido durante la presente tesis.

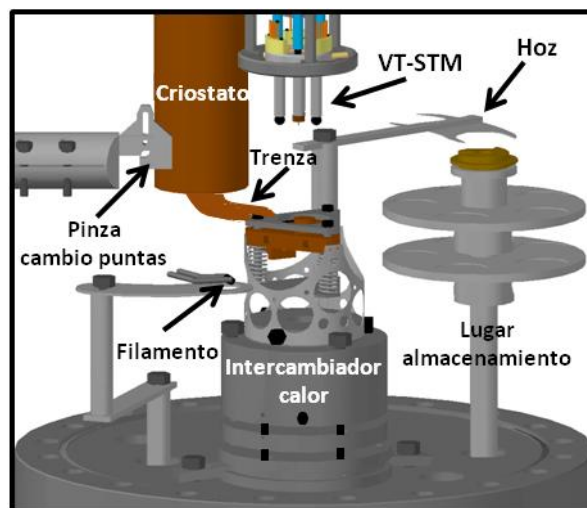


Figura 1.10. a) Dibujo esquemático del interior de la cámara de STM que contiene el nuevo VT-STM.

- **VT-STM:** La cabeza del microscopio es similar al diseño original de Besocke pero con una configuración invertida [Frohn'89], es decir, la punta se encuentra hacia abajo (Figura 1.11). Está compuesta por cuatro piezotubos de EBL products Inc (material EBL2) con 3.175 mm de diámetro externo, 0.508 mm de pared y 16.7 mm de longitud. Cada una de las cerámicas piezoeléctricas se encuentra recubierta en su parte externa por cuatro electrodos de nickel distribuidos longitudinalmente a lo largo del tubo mientras que la pared interna del tubo presenta un único electrodo. En la parte superior de la pared externa de los piezotubos, que a partir de ahora denominaremos piezos, se han retirado los electrodos de nickel una altura de 4.7 mm de modo que la longitud activa de cada piezotubo es de 12 mm. Además el piezo central se encuentra sectorizado también transversalmente a una altura de 10.7 mm con respecto de su extremo superior con el fin de permitir también medidas de STM utilizando solamente el piezo interno. El piezo interno está compuesto, por tanto, de ocho electrodos. Los cuatro superiores permiten el barrido en x e y mientras que los cuatro inferiores se contactan entre sí mediante pegamento conductor para formar un único electrodo que permite alejar y acercar la punta de la superficie. En la parte inferior de los tres piezos externos se encuentran pegadas unas bolitas de vidrio de 3 mm de diámetro, mientras que la parte inferior del piezo central contiene una pieza en la que se sujeta la punta del STM. Esta pieza consiste en un cilindro de Macor pegado en la cara interna del piezo y que presenta un orificio en su parte central donde se pega un tubo de acero en cuyo interior se introduce la punta. Las cerámicas piezoeléctricas se encuentran pegadas por su parte superior, donde previamente se han retirado los electrodos, en unas ranuras cilíndricas presentes en una base de duraluminio. El electrodo de la cara interna de los piezos se conecta eléctricamente a la base de duraluminio mediante unas gotas de pegamento conductor. Esta base presenta, además, una serie de orificios por los que pasan unos cables de cobre de 40 micras recubiertos de kapton

Capítulo 1: Introducción

que dan las señales a los piezos. Además, el interior de dichos orificios se encuentra recubierto también por una capa de kapton. Estos cables se encuentran soldados por un extremo a los sectores de los piezos y por el otro a los pines de unos conectores caseros situados en la parte superior de la base de duraluminio. Dichos conectores consisten en unas piezas de teflón en forma de arco en los que se encuentran encajados seis pines hechos con hilo de cobre de 0.5 mm de diámetro. Cada uno de estos sectores a su vez se encuentra clavado en la base de duraluminio por dos varillas de tántalo.

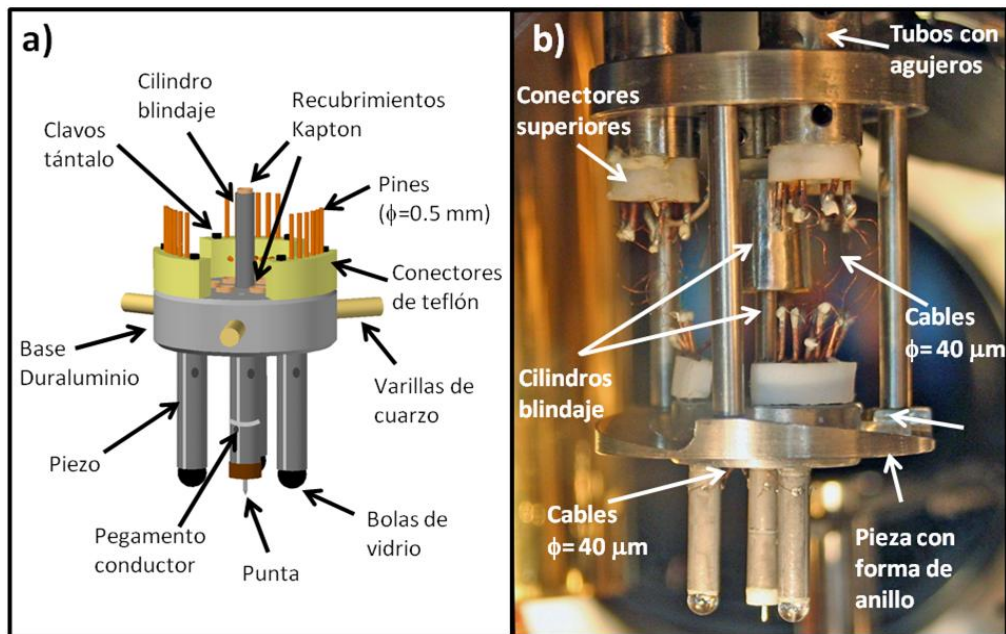


Figura 1.11. a) Dibujo esquemático de la cabeza del VT-STM. b) Fotografía de la cabeza del nuevo VT-STM.

La cabeza del microscopio descansa a través de unas varillas de cuarzo pegadas en su base de duraluminio sobre una pieza de acero inoxidable con forma anular. Dicha pieza de forma anular presenta tres rampas rotadas 120° con el objetivo de que las varillas de cuarzo deslicen sobre las rampas y la cabeza del microscopio retorne a su posición inicial después de las medidas. Del extremo superior de los pines de los conectores situados sobre la base de duraluminio sale una nueva etapa de cableado de las señales del microscopio formada también por cables de 40 micras soldados por su otro extremo a los pines de otros conectores caseros. Dichos conectores consisten en unos discos de teflón con un diámetro externo de 9.5 mm y un diámetro interno de 5 mm en los que se encuentran encajados los pines que están compuestos a partir de hilo de cobre de 0.5 mm de diámetro. Estos conectores se encuentran pegados en el interior de unos tubos de acero inoxidable que se encuentran agujereados en todo su recorrido para facilitar el bombeo. Estos tubos, a su vez, se encuentran soldados por su extremo inferior a un disco de acero que se une a través de unas varillas de acero inoxidable a la pieza con forma anular que sostiene el microscopio. En el otro extremo de los pines de los conectores

cilíndricos sale una última etapa del cableado de las señales del microscopio que transcurre por el interior de estos tubos y acaba en los pines de unos pasamuros comerciales compatibles con UHV. A diferencia del resto, el cableado de la señal de la corriente túnel está compuesto solamente por dos etapas. La primera de ellas consiste en un cable de 40 micras soldado por un extremo al tubo de acero inoxidable donde se encaja la punta. El otro extremo se encuentra soldado a un cable coaxial que se encuentra fijado a una cerámica de macor que a su vez se encuentra atornillada al disco de acero unido a los tubos agujereados. Este cable coaxial circula por el interior de uno de estos tubos agujereados y se encuentra soldado por su otro extremo a un pasamuros con un conector de tipo BNC. Es importante destacar que la señal de túnel se encuentra blindada en todo su recorrido. Así, en su etapa inicial el cable de 40 micras se encuentra en el interior del piezo z cuya cara interna se encuentra conectada a tierra. Posteriormente discurre por el interior de un tubo de acero inoxidable pegado con pegamento conductor en la parte superior de la base de duraluminio. La última etapa de blindaje de este cable de 40 micras la constituye un cilindro de acero inoxidable que se encuentra pegado a la pieza de macor que fija el cable coaxial de corriente. En el interior de este cilindro el cable de 40 micras se encuentra soldado al cable coaxial mientras que la malla de éste se pega con pegamento conductor en la cara externa del cilindro proporcionándole así la conexión a tierra.

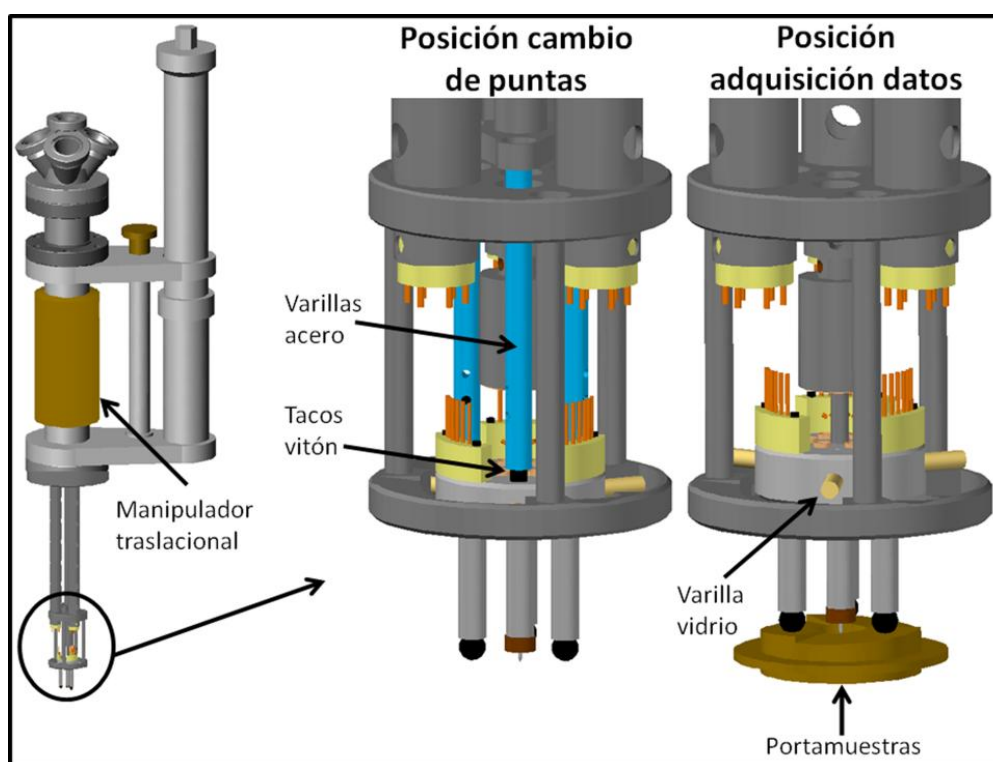


Figura 1.12. Dibujo esquemático del VT-STM. Podemos observar como en la posición del cambio de puntas la base de la cabeza es fijada mediante tres varillas de acero que se han dibujado en color azul. En cambio, en la posición de adquisición de datos las bolas del microscopio descansan sobre las hélices del portamuestras de modo que las varillas de vidrio dejan de estar en contacto con la pieza en forma de anillo sobre la que previamente descansaba la cabeza. El movimiento del microscopio desde una posición a la otra se realiza mediante un manipulador comercial de traslación.

Capítulo 1: Introducción

Tal y como se observa en la Figura 1.12, el microscopio se puede desplazar en el eje vertical mediante un manipulador comercial. De este modo la cabeza del microscopio puede desplazarse desde la posición de medida a la posición del cambio de muestras y de puntas. En la posición del cambio de puntas la base de duraluminio se bloquea por medio de unas varillas de acero (dibujadas en azul en la Figura 1.12) que tienen unos tacos de vitón en su extremo final. En la posición de medida las bolas situadas en la parte final de los piezos apoyan en las rampas del portamuestras que se coloca en el intercambiador de calor de modo que las varillas de cuarzo de la base de duraluminio dejan de estar apoyadas en las rampas de la pieza anular.

- **Sistema intercambiador de calor:** Este sistema es el encargado de variar la temperatura de la muestra en el intervalo entre 40K y 400K. En la Figura 1.13 se puede observar un dibujo esquemático del mismo. La extracción de calor para alcanzar temperaturas inferiores a la ambiente se lleva a cabo mediante un criostato de flujo continuo (Janis Research, modelo: ST-400-1) ubicado en una brida CF de $2\frac{3}{4}$ '' situada en la brida CF 8'' que cierra la cámara de STM por su parte superior. En el interior del dedo frío se encuentra una resistencia que permite mantener constante la temperatura de éste mediante un algoritmo de realimentación implementado en una unidad de control (Lakeshore, modelo: 331S-T1). La temperatura en el dedo frío del criostato se mide mediante un diodo de silicio (470 Series Si Diode). La potencia suministrada a la resistencia necesaria para controlar la temperatura del dedo frío será tanto mayor cuanto mayor sea el flujo de helio circulando por el criostato. De este modo ajustando el flujo de helio de forma que la potencia suministrada a la resistencia sea la menor posible conseguiremos disminuir el consumo de helio. Atornillado al dedo frío del criostato se encuentra una pieza de cobre que está unida a un extremo de una trenza hecha de 3900 hilos de cobre de 40 micras de diámetro. El otro extremo de la trenza se encuentra unido a otra pieza también de cobre que a su vez se conecta al bloque de cobre sobre el que se coloca la muestra durante la adquisición de datos con el STM. Por tanto, este bloque se encuentra conectado al potencial de túnel mientras que el criostato está en contacto eléctrico con todo el sistema de manera que debe aislarse eléctricamente el bloque de la trenza de forma que se afecte lo mínimo posible a la extracción de calor. La unión entre la pieza situada en el extremo de la trenza y el bloque se realiza presionando fuertemente la pieza de cobre del extremo de la trenza con una placa de acero inoxidable atornillada. El aislamiento eléctrico se consigue por una parte intercalando una lámina de zafiro entre la pieza de la trenza y el bloque y, por otra, colocando una lámina de alúmina entre la plancha de acero y la pieza de la trenza. En este punto conviene señalar que además de proporcionar el aislamiento eléctrico, el zafiro es un buen conductor térmico para bajas temperaturas lo que garantiza una óptima extracción del calor del bloque. La temperatura de la muestra es controlada mediante un diodo

de silicio situado en el interior del criostato y dos termopares de tipo E colocados uno al final de la trenza de cobre y otro sujeto al bloque de cobre.

El bloque de cobre se encuentra intercalado entre dos placas de acero inoxidable de forma triangular unidas entre sí por tres varillas que atraviesan el bloque. Unos muelles hechos con hilo de tungsteno y situados entre la placa inferior y el bloque de cobre empujan la placa superior contra éste. De este modo, cuando la muestra se coloca en el bloque de cobre, la presión ejercida sobre ella por la placa superior favorece el contacto térmico entre muestra y bloque. Por otra parte, éste se encuentra encajado en el interior de un tubo hueco de acero inoxidable que tiene una pared muy delgada de 0.8 mm y que además presenta varios agujeros con el fin de evitar la transferencia de calor entre el bloque y el resto del sistema. El bloque de cobre se fija al tubo agujereado mediante unas varillas de tántalo. Al mismo tiempo, el extremo inferior del tubo agujereado se encuentra atornillado a un bloque de acero inoxidable con mucha masa que a su vez descansa sobre dos etapas de amortiguación de vibraciones. Estas dos etapas consisten en dos discos de acero inoxidable separados entre sí por unos tacos cilíndricos de vitón de 4 mm de diámetro y 1 cm de altura. El conjunto formado por el bloque de cobre, el tubo agujereado, el bloque de acero y las dos etapas de amortiguación se encuentra fijado a la brida inferior mediante dos pestañas. Finalmente los discos de las dos etapas de amortiguación presentan un agujero en su eje por el que pasa una varilla de acero que se encuentra acoplada a un manipulador traslacional. De este modo la varilla puede empujar la placa de acero inoxidable con forma triangular situada debajo del bloque comprimiendo así los muelles de modo que la muestra queda libre y puede retirarse del bloque.

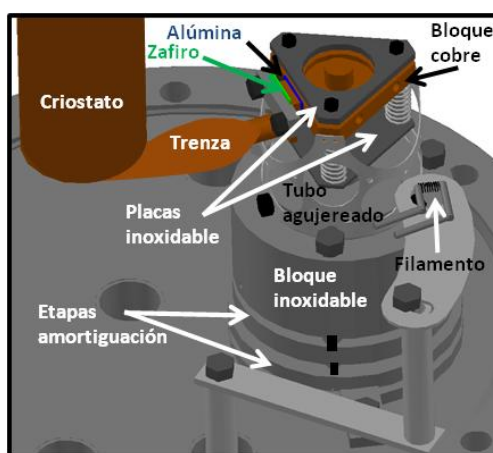


Figura 1.13. Dibujo esquemático del sistema intercambiador de calor en el que se aprecian sus principales componentes.

Por otra parte, el calentamiento de la muestra hasta temperaturas de 400 K se realiza mediante un filamento hecho a partir de hilo de tungsteno de 0.25 mm de diámetro formado

Capítulo 1: Introducción

por 10 espiras con un diámetro de 2 mm. Este filamento se coloca debajo del bloque de cobre de la muestra por la acción de un manipulador comercial de rotación.

Finalmente, la temperatura de la muestra es obtenida a partir de experimentos de calibración previos, en función de la temperatura en el dedo frío del criostato, y de las temperaturas medidas por los termopares de tipo E situados al final de la trenza y en el bloque. Para realizar de forma precisa dicha calibración se soldó con indio a la muestra otro termopar de tipo E y fuimos variando la temperatura en el dedo frío del criostato. De este modo registramos la temperatura de la muestra en función de las temperaturas medidas en el dedo frío, al final de la trenza y en el bloque. Antes de registrar los valores correspondientes a una temperatura dada del dedo frío esperamos dos horas para asegurarnos de que se había alcanzado el equilibrio térmico. Este experimento se repitió varios días tanto en sentido ascendente como descendente y se realizaron unas curvas promedio que se muestran a continuación en las Figuras 1.14 y 1.15. Por último debemos señalar que no se encontraron diferencias significativas para los experimentos de calibración en sentido ascendente y descendente.

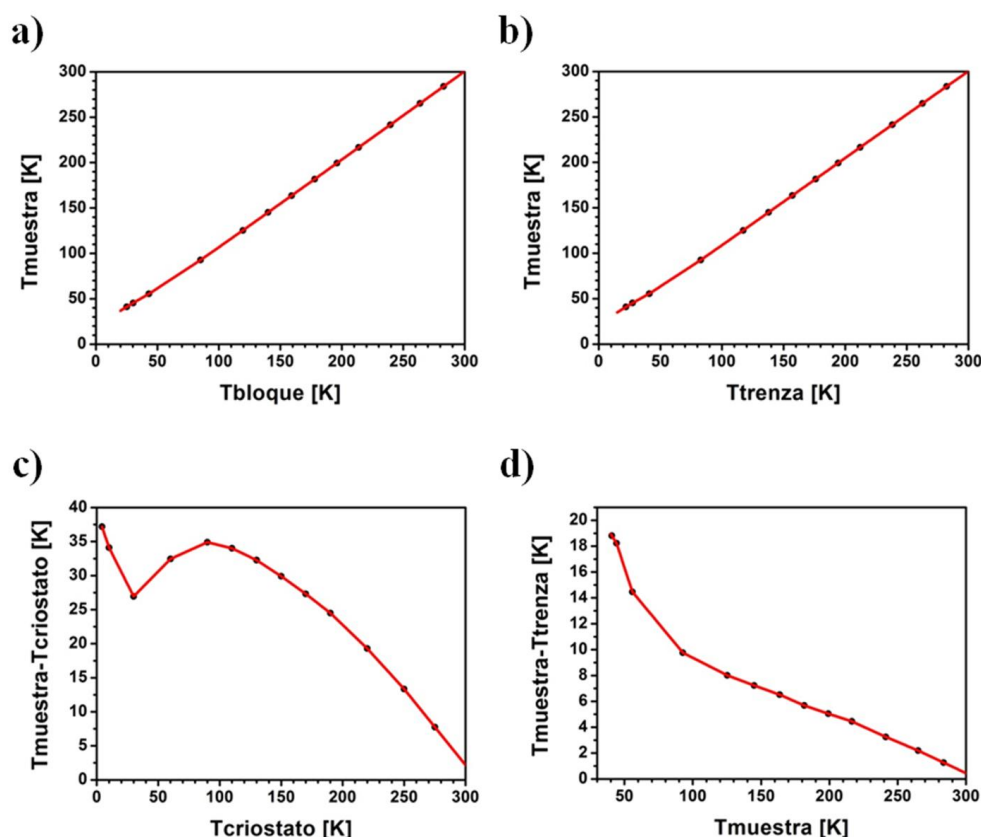


Figura 1.14. Curvas de calibración de la temperatura de la muestra para temperaturas inferiores a la temperatura ambiente. **a)** Dependencia de la temperatura de la muestra con la temperatura medida por el termopar situado en el bloque de cobre. **b)** Relación entre la temperatura de la muestra y la temperatura medida por el termopar ubicado en el extremo de la trenza próximo al bloque de cobre. **c)** Diferencia entre la temperatura de la muestra y la del criostato en función de esta última. **d)** Diferencia entre la temperatura de la muestra y la de la trenza con respecto de la temperatura de la muestra.

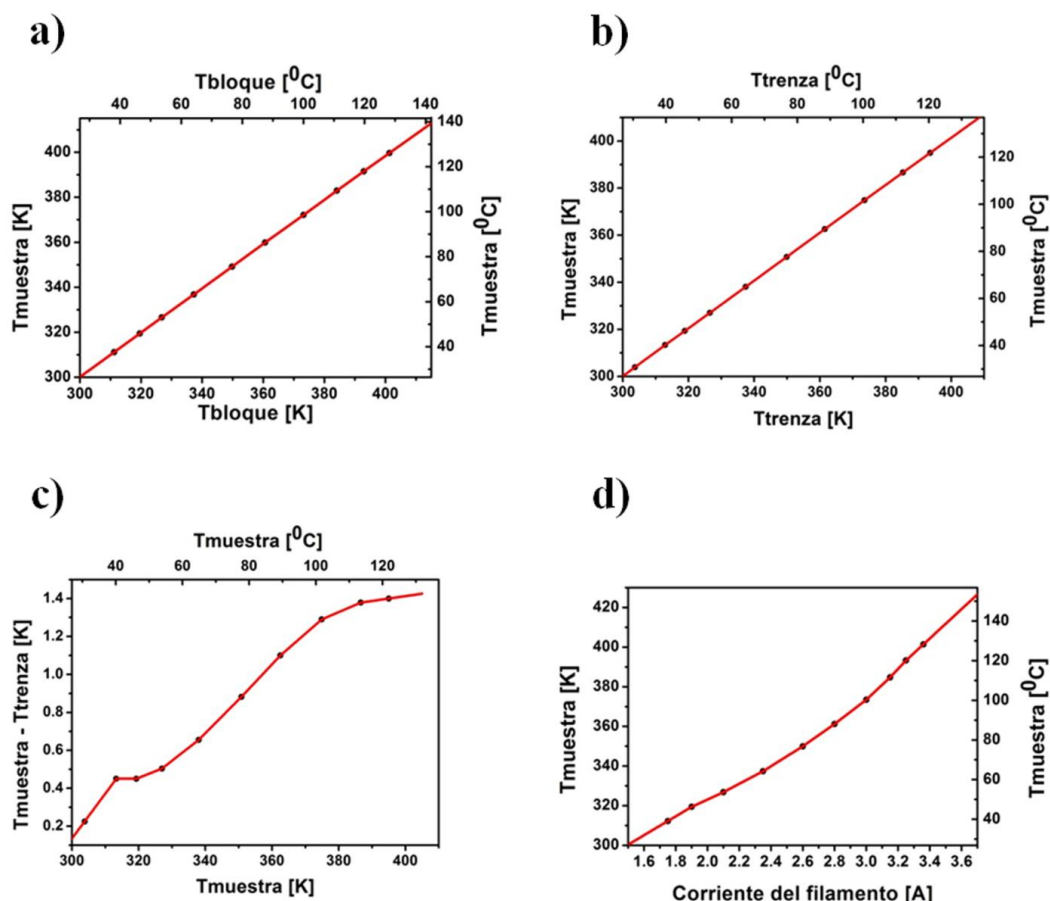


Figura 1.15. Curvas de calibración de la temperatura de la muestra para temperaturas superiores a la temperatura ambiente. **a)** Dependencia de la temperatura de la muestra con la temperatura del bloque de cobre. **b)** Relación entre la temperatura de la muestra y la temperatura en el extremo de la trenza cercano al bloque de cobre. **c)** Diferencia entre la temperatura de la muestra y la del extremo de la trenza en función de la temperatura de la muestra. **d)** Temperatura de la muestra en función de la corriente suministrada al filamento que se coloca debajo del bloque de cobre.

Tal y como se señaló en la sección 1.2.1 un correcto aislamiento frente a vibraciones es crucial para el correcto funcionamiento de un microscopio de efecto túnel. En este sentido es importante señalar que el uso de una trenza de cobre para la extracción de calor reduce la transmisión de vibraciones desde el criostato hasta el bloque. Además, como puede observarse en la figura 1.8a, la mesa que soporta el sistema de UHV descansa sobre unas patas neumáticas (Newport, modelo: I-2000-4-112) que componen una etapa externa de aislamiento de vibraciones.

- **Dispositivo para el cambio de puntas:** Consiste en una pieza de acero inoxidable con forma de pinza colocada en el extremo de un manipulador X, Y, Z con rotación y *tilt* que se ubica en una de las bridas laterales. Mediante este manipulador es posible el desplazamiento traslacional de la pinza hacia el eje vertical del microscopio, su rotación y, también su

Capítulo 1: Introducción

apertura y cierre. Además, unos tornillos micrométricos del manipulador permiten desplazar la pinza en el eje vertical así como también ajustar su posición de un modo preciso.

El proceso de cambio de puntas es como se describe a continuación. En primer lugar se fija la posición de la cabeza del microscopio subiéndola hasta que la base de duraluminio toque los tacos de vitón de las varillas situadas en la parte superior. A continuación, cogemos con la hoz el portapuntas de diez puntas y lo mantenemos sujeto debajo del microscopio. Posteriormente acercamos la pinza a la punta que se encuentra en la cabeza del STM y que queremos reemplazar. La posición de la pinza respecto de la punta es ajustada de forma precisa con los tornillos micrométricos. Una vez hecho esto cerramos la pinza presionando la punta. Mediante el tornillo micrométrico la pinza es desplazada hacia abajo llevándose consigo la punta. Una vez extraída la punta, giramos la pinza de forma que la punta quede hacia abajo y colocamos justo debajo de ella la canastilla situada en el centro del portapuntas. A continuación bajamos la pinza con el tornillo micrométrico hasta que la punta quede introducida en la canastilla y se abre la pinza de modo que la punta se quede en su interior. Posteriormente se deja el portapuntas en el lugar de almacenamiento y se coge un portapuntas que contiene la punta que queremos introducir y que previamente hemos preparado. Del mismo modo cogemos con la pinza la nueva punta, la giramos hacia el STM y con el tornillo micrométrico la subimos hasta introducirla por el tubo portapuntas de la cabeza del microscopio. Todo este proceso debe ser realizado con la ayuda de un microscopio óptico que nos permita observar con mayor precisión las posiciones relativas de la pinza, la punta, los portapuntas y el tubo portapuntas del STM.

- **Dispositivo para el almacenamiento:** Está compuesto por dos discos de acero inoxidable con 6 ranuras cilíndricas en cada uno de ellos donde se encajan los portamuestras, las celdas de evaporación y los portapuntas. Estos discos presentan un agujero en su parte central por donde pasa un eje que se encuentra unido a un manipulador rotacional que a su vez se combina con otro traslacional. Los movimientos proporcionados por estos manipuladores permiten coger y dejar los objetos con la hoz doble y con la barra magnética. Finalmente, en la parte superior del eje hay otra ranura adicional.

1.3.2. Cámara de preparación de muestras y puntas.

La cámara de preparación del sistema de UHV se encuentra equipada con un juego de dos calentadores, un cañón de iones y un evaporador que permite el intercambio de celdas de evaporación. También dispone de un espectrómetro cuadrupolar de masas (QMS) y de un

dispositivo combinado para la caracterización de superficies mediante difracción de electrones de baja energía (LEED, del inglés Low Energy Electron Diffraction) y espectroscopía de electrones Auger (AES, del inglés Auger Electron Spectroscopy). En el centro de la cámara se encuentra una pinza que interviene en casi la totalidad de las transferencias de los portamuestras entre los distintos elementos de la cámara de preparación.

Adicionalmente, en el transcurso de la actual tesis se incorporó a esta cámara un evaporador para metales de elevado punto de fusión, otro sistema compuesto de una ampolla de vidrio y una válvula de fugas de UHV para sublimar materiales moleculares con una presión de vapor relativamente alta a temperatura ambiente, así como un nuevo sistema de transferencia de muestras para la caracterización mediante LEED/AES. En la figura 1.16 se muestra una fotografía del interior de la cámara de preparación de muestras y puntas. A continuación pasamos a describir brevemente cada uno de sus elementos.

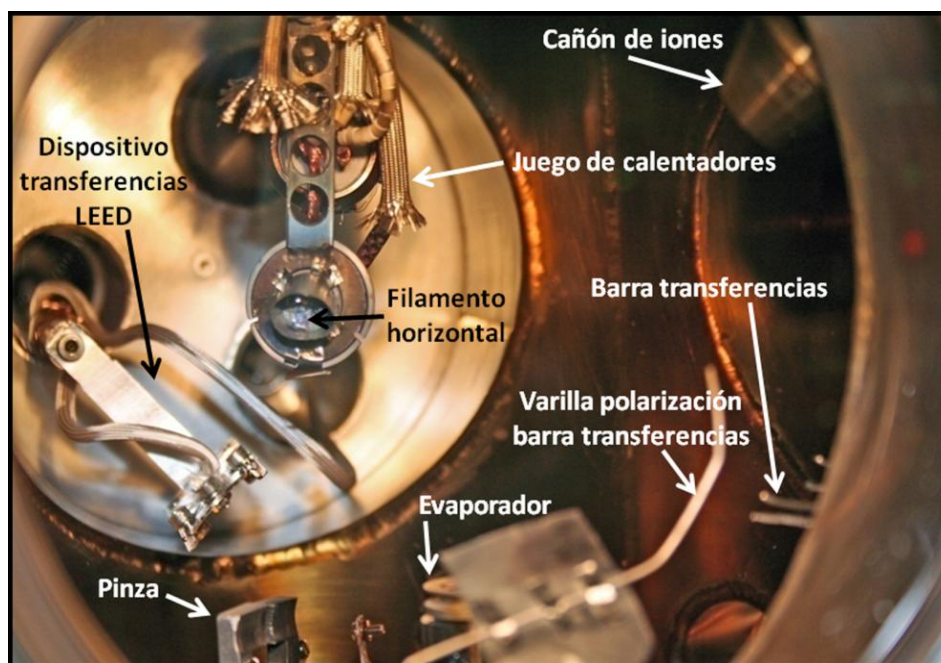


Figura 1.16. Fotografía del interior de la cámara de preparación de muestras y puntas.

- **Juego de dos calentadores:** Permiten el calentamiento de muestras por bombardeo electrónico. Ambos calentadores son iguales salvo que uno de ellos está orientado horizontalmente y el otro verticalmente y consisten en dos filamentos de tungsteno ubicados en el interior de una carcasa cilíndrica hecha a partir de hoja de Tántalo de 0.125 mm de espesor. El juego de calentadores está unido al eje de un manipulador rotacional que a su vez está acoplado a un manipulador traslacional y a unos tornillos micrométricos con el fin de permitir ajustar la posición de los calentadores con respecto a los portamuestras y portapuntas.

Capítulo 1: Introducción

Para el calentamiento de muestras mediante el filamento horizontal se sostiene el portamuestras en la pinza y se coloca el calentador justo detrás de la muestra lo más cerca posible para evitar el calentamiento de otros elementos cercanos. Una vez hecho esto se conecta la pinza a alto voltaje con polaridad positiva y se hace pasar una corriente a través del filamento. Cuando la corriente que circula por el filamento alcanza un valor suficientemente grande, éste, por emisión termoiónica, comienza a emitir electrones que son acelerados hacia la muestra a la que transfieren su energía produciendo así su calentamiento. Para utilizar el filamento vertical el portamuestras debe estar colocado en la barra de transferencias que a su vez se conecta a alta tensión mediante una varilla de tungsteno colocada en el eje de un manipulador rotacional. El filamento horizontal suele ser más útil para el calentamiento de muestras y puntas porque permite visualizar la superficie de la muestra o del portapuntas a través de la ventana de la cámara de preparación. De este modo es posible monitorizar la temperatura de la muestra o del portapuntas mediante un pirómetro digital de infrarrojos (CHINO, modelo: IR-AH1S) colocado en el exterior del sistema.

Por último, en la parte inferior del calentador horizontal se encuentra soldada una placa para preparar las puntas mediante emisión de campo. Para ello se coloca el portapuntas en la barra magnética y se sitúa la placa a una distancia de aproximadamente 1 mm sobre la punta. A continuación se aplica una tensión positiva (hasta 2 kV) a la conexión de la placa mientras que la barra es conectada a tierra a través de la varilla de tungsteno. La corriente de emisión de la punta (típicamente 1 μ A para 1kV) es visualizada mediante un polímetro intercalado entre la conexión de la varilla de tungsteno y tierra.

- **Cañón de iones:** Se trata de un cañón que permite el bombardeo de muestras con iones acelerados con energías de hasta 1.5 kV. En el interior del cañón unas placas metálicas paralelas, correctamente polarizadas mediante una electrónica de control, permiten dirigir y focalizar el haz de iones hacia la muestra. Para el bombardeo de las muestras éstas deben estar sujetas por la pinza y orientadas hacia el cañón de iones. La pinza se conecta a tierra a través de un polímetro para poder monitorizar la corriente de iones que inciden contra la superficie de la muestra durante el bombardeo.

- **Evaporador:** Consiste principalmente en una pieza cilíndrica de acero inoxidable en la que se encajan las celdas que contienen el material a evaporar. En el interior de esta pieza cilíndrica se encuentra un filamento que permite el calentamiento por bombardeo electrónico de las celdas de evaporación. El evaporador está unido a un manipulador traslacional que permite subirlo y bajarlo con la finalidad de poder transferir las celdas entre la pieza cilíndrica y la barra magnética.

Las celdas de evaporación consisten en unos recipientes de tántalo con forma cilíndrica que se sueldan a través de dos pestañas muy finas a una tapa circular de tántalo con una abertura en su centro por la que asoma la parte superior del recipiente cilíndrico. Esta tapa de tántalo a su vez se suelda a una pieza de molibdeno con forma de anillo. El objetivo de la tapa de tántalo es concentrar alrededor del crisol la mayor cantidad de calor. Además, la base del cilindro del recipiente de tántalo debe ser lo más grande posible para aumentar la superficie expuesta al bombardeo electrónico. Asimismo, las pestañas de tántalo deben ser lo más finas posible para minimizar al máximo la transferencia de calor por conducción del recipiente de tántalo a la pieza de molibdeno. La pieza de molibdeno proporciona el soporte necesario para permitir el desplazamiento de las celdas, tanto con la hoz de la barra magnética como con la doble hoz de la cámara de STM, así como su almacenamiento en dicha cámara.

- **Ampolla de vidrio:** Para la sublimación o evaporación de elementos con una presión de vapor relativamente elevada a temperatura ambiente se ha empleado una ampolla de vidrio construida a partir de un adaptador metal-vidrio en una brida *miniconflat* que se une a la cámara de preparación mediante una válvula de fugas.

- **Evaporador de materiales de alto punto de fusión:** Este evaporador fue diseñado por el Dr. Iván Brihuega en el transcurso de su tesis doctoral y ha sido construido con posterioridad por el autor de la presente memoria. En la Figura 1.17 se observa un dibujo esquemático del evaporador así como una fotografía de la cabeza del mismo. Se trata de un sencillo evaporador que permite la sublimación de materiales de elevado punto de fusión desde un filamento construido a partir del metal a evaporar. En nuestro caso el filamento está hecho a partir de hilo de Ir de 0.25 mm de diámetro que se enrolla en forma de lazo tal y como se observa en la figura 1.17. El filamento se encuentra soldado a una cerámica de SEM que se conecta eléctricamente a los pines de un pasamuros comercial a través de unos cables de cobre recubiertos por cerámicas. La cerámica de SEM se encuentra atornillada a una pieza de molibdeno que a su vez se atornilla a una pieza de acero inoxidable hueca con el fin de evitar que se transmita el calor procedente del filamento. Esta pieza de acero se encuentra unida al eje del evaporador a través de una cerámica que se intercala con el fin de aislar eléctricamente la cabeza del evaporador del resto del sistema. El eje del evaporador está soldado a una brida CF 2_{3/4}” que se acopla a un manipulador comercial traslacional con el fin de permitir acercar el filamento a la muestra. Además, en la brida CF 2_{3/4}” del evaporador hay un tubo acabado en una brida *miniconflat* donde se encuentra ubicado el pasamuros para las conexiones del filamento.

Capítulo 1: Introducción

La temperatura del filamento de Ir se midió por medio de un pirómetro digital. La relación entre la corriente del filamento y el ritmo de depósito de material es obtenida a partir de imágenes de STM realizadas en experimentos de calibración previos.

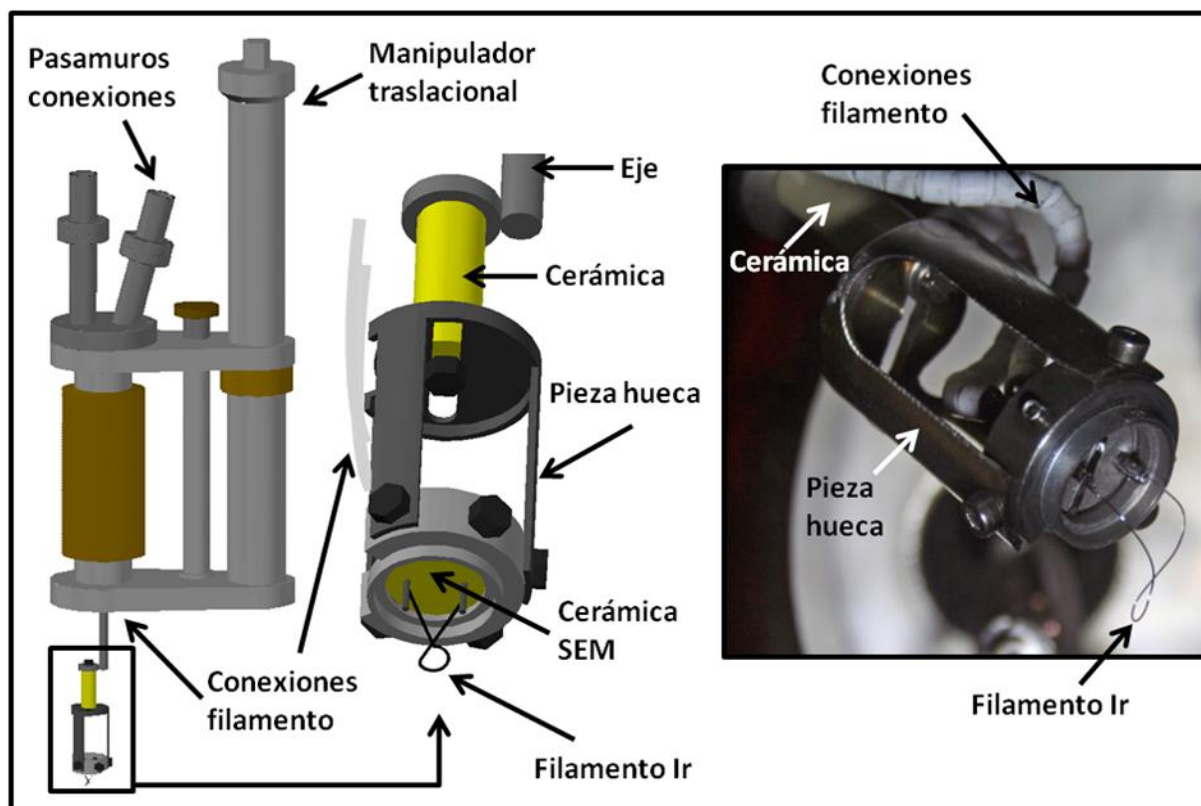


Figura 1.17. Dibujo esquemático del evaporador para sublimar Ir. También se muestra una fotografía de la cabeza del mismo.

- Óptica combinada para LEED/AUGER: Se trata de una óptica de 4 rejillas que permite la caracterización de muestras mediante LEED y AES. Esto significa que para las medidas de Auger se utiliza un analizador de electrones del tipo retarding field analyzer (RFA). Es bien sabido que estos analizadores proporcionan valiosa información cualitativa acerca de la naturaleza química de las especies presentes en la superficie de las muestras.

La transferencia de la muestra al foco de la óptica para poder llevar a cabo su caracterización mediante LEED/Auger se realiza de un modo preciso mediante un dispositivo diseñado en la presente tesis. En la Figura 1.18 se muestra un dibujo esquemático y una fotografía del mismo. Este dispositivo consiste principalmente en una hoz con unos flejes de tungsteno que permite coger el portamuestras de la pinza. Esta hoz se encuentra unida a una pieza con forma de *L* mediante una placa de acero. Entre la hoz y la placa de acero y, entre la hoz y la pieza en forma de *L* se intercalan unas láminas de alúmina con el fin de aislar eléctricamente la hoz de todo el sistema. El otro extremo de la pieza en forma de *L* está

atornillado a una varilla acoplada al eje de un manipulador rotacional que se combina con uno traslacional y con un sistema de tornillos micrométricos que proporcionan la precisión necesaria para la manipulación de la muestra. La conexión de la muestra a tierra se hace mediante un cable de cobre recubierto por cinta de vidrio que se encuentra atornillado por uno de sus extremos a la hoz y por el otro se suelda a un pasamuros eléctrico situado en una brida *miniconflat*. Esto permite hacer la conexión de la muestra a tierra. Un polímetro intercalado entre la conexión de la hoz y tierra sirve para medir la corriente que circula por la muestra durante las medidas de LEED y AUGER.

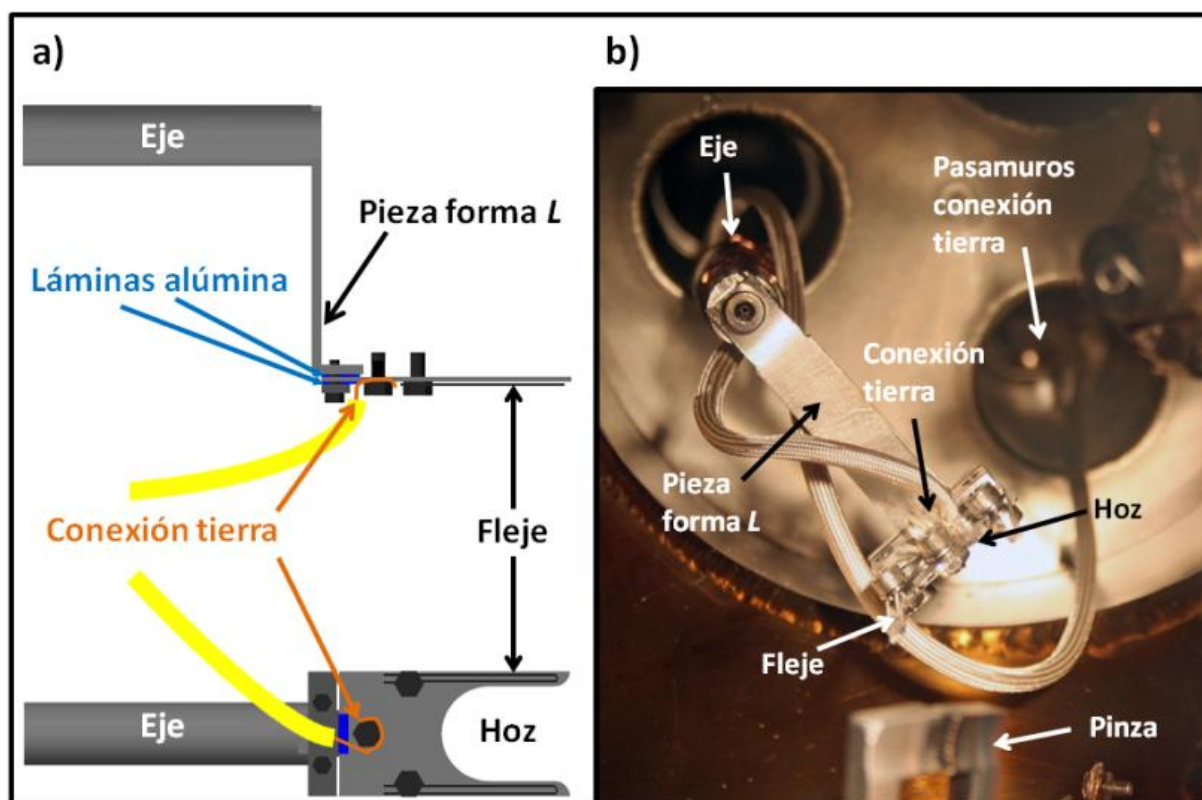


Figura 1.18. a) Dibujo esquemático del dispositivo construido en el transcurso de esta tesis para el acercamiento de las muestras a la posición de medidas de LEED/AUGER. b) Fotografía de dicho dispositivo.

El proceso de colocación de la muestra en la posición de LEED/AUGER se realiza como sigue (ver Figura 1.19). Una vez que la muestra se encuentra en la pinza, ésta se gira unos 200° hasta que se encuentre orientada en la dirección de la hoz del manipulador. A continuación se acerca la hoz mediante el manipulador traslacional y se ajusta su posición mediante los tornillos micrométricos hasta que encaje en el portamuestras. Posteriormente se abre la pinza y, mediante el manipulador traslacional, se retira la hoz con el portamuestras. El siguiente paso es realizar un giro de 180° con el manipulador rotacional de forma que la superficie de la muestra quede enfrente del cañón de electrones de la óptica del

Capítulo 1: Introducción

LEED/AUGER. Finalmente, la posición de la muestra con respecto al foco de la óptica es ajustada de un modo preciso mediante los tornillos micrométricos.

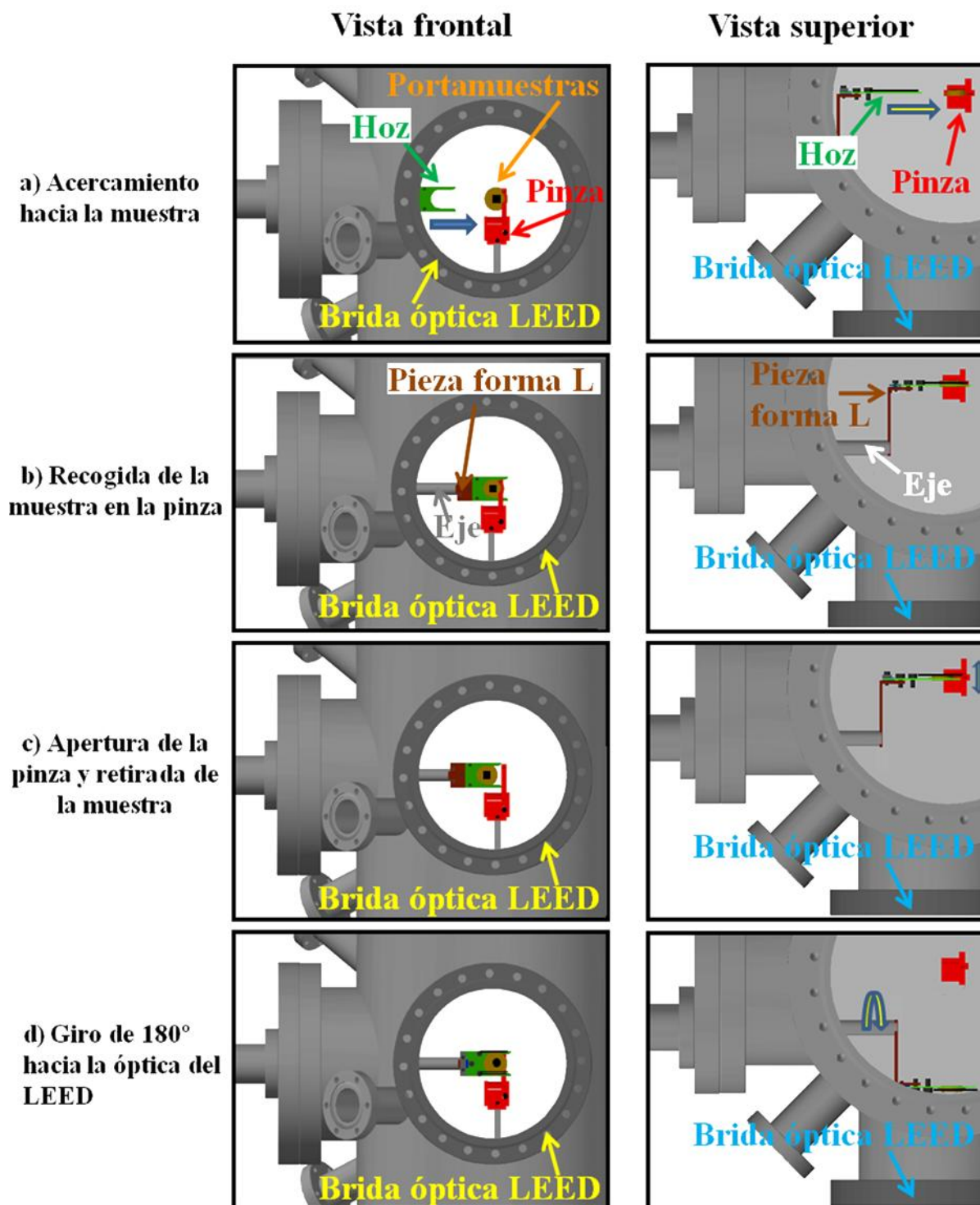


Figura 1.19. Representación esquemática del proceso de acercamiento de las muestras a la posición de medidas de LEED/AUGER. En **a)** la hoz se acerca hacia la muestra que se encuentra sujeta en la pinza. En **b)** la muestra es recogida por la hoz. En **c)** se abre la pinza y se retira ligeramente la muestra. En **d)** el eje de la hoz se gira 180° mediante el manipulador rotacional de modo que la muestra queda orientada hacia el plano focal de la óptica del LEED.

Referencias

- [Bardeen'61] J. Bardeen."Tunnelling from many-particle point of view". Physical Review Letters **6**, 57 (1961).
- [Besocke'87] K. Besocke."An easily operable scanning tunneling microscope". Surface. Science. **181**, 145 (1987).
- [Binnig'82] G. Binnig, H. Rohrer, C. H. Gerber and E. Weibel."Surface studies by scanning tunneling microscopy". Physical Review Letters **49**, 57 (1982).
- [Binnig'83] G. Binnig, H. Rohrer, C. H. Gerber and E. Weibel."7x7 Reconstruction on Si(111) resolved in real space". Physical Review Letters **50**, 120 (1983).
- [Binnig'86] G. Binnig and D. P. E. Smith."Single-tube 3-dimensional scanner for scanning tunneling microscopy". Review of Scientific Instruments **57**, 1688 (1986).
- [Bott'96] M. Bott, M. Hohage, M. Morgenstern, T. Michely and G. Comsa."New approach for determination of diffusion parameters of adatoms". Physical Review Letters **76**, 1304 (1996).
- [Bott'95] M. Bott, T. Michely and G. Comsa."Design principles of a variable-temperature scanning tunneling microscope". Review of Scientific Instruments **66**, 4135 (1995).
- [Brihuega'05] I. Brihuega, O. Custance, R. Pérez and J. M. Gómez-Rodríguez."Intrinsic character of the (3x3) to (root 3x root 3) phase transition in Pb/Si(111)". Physical Review Letters **94**, 046101 (2005).
- [Brune'99] H. Brune, G. S. Bales, J. Jacobsen, C. Boragno and K. Kern."Measuring surface diffusion from nucleation island densities". Physical Review B **60**, 5991 (1999).
- [Bryant'86] A. Bryant, D. P. E. Smith and C. F. Quate."Imaging in real-time with the tunneling microscope". Applied Physics Letters **48**, 832 (1986).
- [Custance'02] O. Custance. *Estudio de procesos dinámicos a nivel atómico en los sistemas Pb/Si(111) y Sn/Si(111) mediante microscopía de efecto túnel de temperatura variable*, Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, 2002.
- [Custance'03] O. Custance, S. Brochard, I. Brihuega, E. Artacho, J. M. Soler, A. M. Baró and J. M. Gómez-Rodríguez."Single adatom adsorption and diffusion on Si(111)-(7x7) surfaces: Scanning tunneling microscopy and first-principles calculations". Physical Review B **67**, 235410 (2003).
- [Demuth'86] J. E. Demuth, R. J. Hamers, R. M. Tromp and M. E. Welland."A Scanning Tunneling Microscope for Surface Science Studies". IBM Journal of Research and Development **30**, 396 (1986).
- [Eigler'90] D. M. Eigler and E. K. Schweizer."Positioning Single Atoms with a Scanning Tunneling Microscope". Nature **344**, 524 (1990).
- [Fisher'61] J. C. Fisher and I. Giaever."Tunneling through thin insulating layers". Journal of Applied Physics **32**, 172 (1961).
- [Frohn'89] J. Frohn, J. F. Wolf, K. Besocke and M. Teske."Coarse tip distance adjustment and positioner for a scanning tunneling microscope". Review of Scientific Instruments. **60**, 1200 (1989).
- [Gerber'86] C. Gerber, G. Binnig, H. Fuchs, O. Marti and H. Rohrer."Scanning tunneling microscope combined with a scanning electron-microscope". Review of Scientific Instruments. **57**, 221 (1986).
- [Gunther'11] S. Gunther, S. Danhardt, B. Wang, M. L. Bocquet, S. Schmitt and J. Winterlin."Single terrace growth of graphene on a metal surface". Nano Letters. **11**, 1895 (2011).

Capítulo 1: Introducción

[Hahn'00] J. R. Hahn, H. J. Lee and W. Ho."Electronic resonance and symmetry in single-molecule inelastic electron tunneling". Physical Review Letters **85**, 1914 (2000).

[Horcas'07] I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero and A. M. Baro."WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology". Review of Scientific Instruments **78**, 013705 (2007).

[Julliere'75] M. Julliere."Tunneling between ferromagnetic-films". Physics Letters A **54**, 225 (1975).

[Lang'86] N. D. Lang."Spectroscopy of Single Atoms in the Scanning Tunneling Microscope". Physical Review B **34**, 5947 (1986).

[Lauhon'00] L. J. Lauhon and W. Ho."Direct observation of the quantum tunneling of single hydrogen atoms with a scanning tunneling microscope". Physical Review Letters **85**, 4566 (2000).

[Liu'86] H. Y. Liu, F. R. F. Fan, C. W. Lin and A. J. Bard."Scanning electrochemical and tunneling ultramicroelectrode microscope for high-resolution examination of electrode surfaces in solution". Journal of the American Chemical Society **108**, 3838 (1986).

[Manoharan'00] H. C. Manoharan, C. P. Lutz and D. M. Eigler."Quantum mirages formed by coherent projection of electronic structure". Nature **403**, 512 (2000).

[McIntyre'92] B. J. McIntyre, M. B. Salmeron and G. A. Somorjai."A scanning tunneling microscope that operates at high-pressures and high-temperatures (430-K) and during catalytic reactions". Catalysis Letters **14**, 263 (1992).

[Pascual'98] J. I. Pascual. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, 1998.

[Selloni'85] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti and C. D. Chen."Voltage-dependent scanning-tunneling microscopy of a crystal-surface - graphite". Physical Review B **31**, 2602 (1985).

[Smith'86] D. P. E. Smith and G. Binnig."Ultrasmall scanning tunneling microscope for use in a liquid-helium storage dewar". Review of Scientific Instruments. **57**, 2630 (1986).

[Sonnenfeld'86] R. Sonnenfeld and P. K. Hansma."Atomic-resolution microscopy in water". Science **232**, 211 (1986).

[Tersoff'83] J. Tersoff and D. R. Hamann."Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope". Physical Review Letters **50**, 1998 (1983).

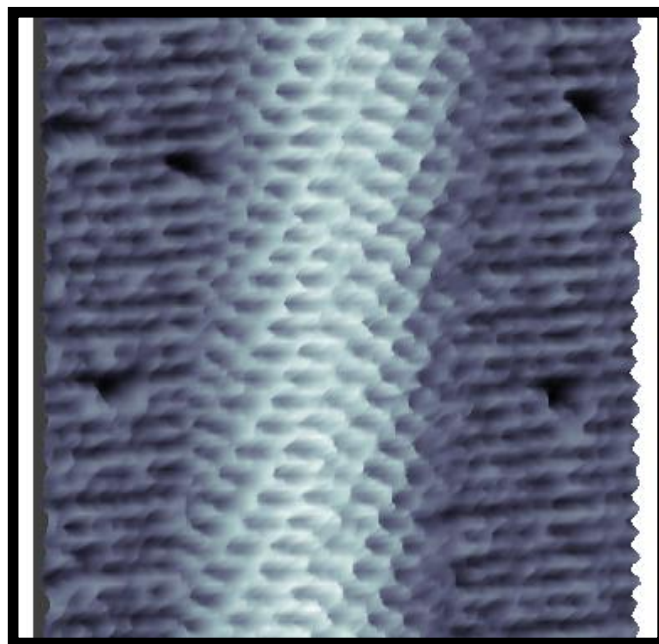
[Tersoff'85] J. Tersoff and D. R. Hamann."Theory of the scanning tunneling microscope ". Physical Review B. **31**, 805 (1985).

[Weiss'92] P. S. Weiss and D. M. Eigler."Adsorption and accommodation of Xe on Pt(111)". Physical Review Letters **69**, 2240 (1992).

[Young'71] R. Young, J. Ward and F. Scire."Observation of metal-vacuum-metal tunneling, field emission, and transition region". Physical Review Letters **27**, 922 (1971).

[Young'72] R. Young, J. Ward and F. Scire."Topografiner-instrument for measuring surface microtopography". Review of Scientific Instruments **43**, 999 (1972).

Capítulo 2: Crecimiento y caracterización de capas de grafeno crecidas epitaxialmente sobre Pt(111) e Ir(111).



Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

El punto de partida de la gran mayoría de los experimentos realizados en la presente tesis doctoral ha sido la preparación de una superficie de grafeno. Así, el capítulo comenzará con una breve introducción a este nuevo material que en la actualidad concentra un elevado interés tanto desde un punto de vista fundamental, debido a sus extraordinarias propiedades, como desde un punto de vista aplicado, por sus potenciales aplicaciones de cara a la industria. En dicha introducción se realizará una breve descripción de algunas de sus propiedades, poniendo especial énfasis en su particular estructura electrónica. También se comentarán algunas de las distintas formas de obtención existentes en la actualidad. La técnica empleada durante la presente tesis ha consistido en el crecimiento epitaxial sobre superficies metálicas. En particular, según veremos en este capítulo y en el siguiente, hemos concentrado nuestro estudio en sistemas en los que la interacción entre el grafeno y el metal es relativamente débil. De un modo más concreto, este capítulo se centra en la descripción de los diferentes procedimientos de crecimiento de grafeno sobre superficies de Pt(111) e Ir(111) empleados en esta tesis, así como de las propiedades estructurales y electrónicas más relevantes de ambos sistemas. Por último, acabaremos el capítulo estudiando un tipo especial de defectos unidimensionales extendidos que se crean en la capa de grafeno como consecuencia del proceso de crecimiento a altas temperaturas.

2.1. Introducción al grafeno.

El grafeno es un nuevo material consistente en una lámina de carbono de un átomo de espesor en la que los átomos se ordenan en una estructura de tipo panal de abeja (véase Figuras 2.1b y 2.2a). Como consecuencia de esta estructura bidimensional tan particular, el grafeno presenta unas sorprendentes propiedades mecánicas y electrónicas que lo convierten en un potencial candidato a ser integrado en una tecnología futura. Muchas de estas propiedades han podido ser observadas experimentalmente después de que en 2004 se aislase por primera vez una capa de átomos de carbono con esta estructura y se colocase sobre un sustrato de SiO₂ [Novoselov'04]. Los autores de este gran avance, Novoselov y Geim, recibieron por ello el premio Nobel de Física el año 2010.

2.1.1. Estructura del grafeno.

Los átomos de carbono que componen la red del grafeno presentan hibridación del tipo sp^2 . Teniendo en cuenta que la configuración electrónica del carbono es $1s^2 2s^2 2p^2$ y que por tanto tiene cuatro electrones de valencia, una hibridación sp^2 puede entenderse de un modo intuitivo como la mezcla de un orbital atómico de tipo s con dos orbitales atómicos de tipo p

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

para generar tres orbitales híbridos. Estos orbitales se distribuyen en forma trigonal, es decir formando 120° entre sí, y cada uno de ellos presenta un electrón. A su vez, cada átomo de carbono conserva, además, un electrón en un orbital atómico puro de tipo p que se suele designar como p_z . En la Figura 2.1a se muestra una representación esquemática de la hibridación sp^2 del carbono. En tal configuración, cada uno de los tres orbitales híbridos de cada átomo se enlaza con otro orbital híbrido de un átomo adyacente mediante un enlace de tipo σ dando lugar, así, a la estructura del tipo panal de abeja propia del grafeno como puede observarse en la Figura 2.1b. Estos enlaces σ son muy fuertes de modo que los electrones que en ellos intervienen se encuentran muy fuertemente ligados por lo que no tendrán ningún efecto en la conducción eléctrica. Por el contrario, el orbital puro p_z se enlaza con el orbital puro p_z de un átomo vecino mediante un enlace tipo π . Estos enlaces son relativamente débiles, de modo que el electrón que participa en dicho enlace puede saltar al orbital de un átomo contiguo siendo por tanto el responsable de las excepcionales propiedades eléctricas del grafeno que se describirán en la sección 2.1.2.

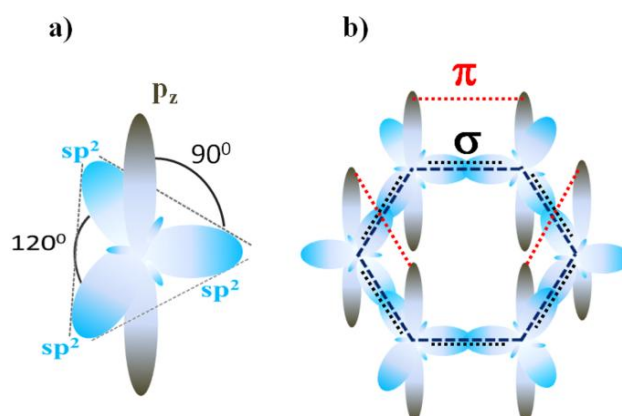


Figura 2.1. a) Representación esquemática de la hibridación sp^2 del carbono. b) Esquema ilustrativo en el que se muestran los dos tipos de enlaces que se dan entre átomos de carbono en una lámina de grafeno.

Por otra parte, como consecuencia de esta geometría, el grafeno es un material muy estable al tiempo que presenta una extrema dureza [Lee'08] y una gran flexibilidad [Gomez-Navarro'08]. Además, se trata, también, de un material transparente [Nair'08].

2.1.2. Estructura electrónica del grafeno.

La excepcional estructura electrónica del grafeno derivada de su particular geometría se puede obtener de un modo aproximado mediante un sencillo cálculo basado en el método de ligaduras fuertes. En este punto es interesante señalar que la estructura electrónica del grafeno había sido predicha teóricamente mediante este método muchos años antes de los

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

experimentos de Novoselov y Geim [Wallace'47]. La idea central del método de ligaduras fuertes consiste en considerar que los átomos en el cristal están prácticamente aislados entre sí de modo que los electrones se encuentran aproximadamente confinados alrededor de ellos. De este modo el hamiltoniano del cristal en un punto r puede describirse principalmente como el hamiltoniano del átomo H_{at} ubicado en la posición de la red cristalina \vec{R} más cercana al que se le suma un término de corrección $\Delta U(\vec{r})$ debido al potencial creado por todos los demás átomos de la red. Por lo tanto, la función de onda que describe el comportamiento de los electrones en todo el cristal vendrá dada por la superposición de las funciones de onda obtenidas mediante la resolución de este hamiltoniano de manera independiente en cada punto de la red. Entonces, teniendo en cuenta que, además, según el teorema de Bloch debe cumplirse que $\psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi(\vec{r})$, podemos escribir dicha función de onda en un punto \vec{r} como $\psi(\vec{r}) \propto \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi(\vec{r} - \vec{R})$ donde $\phi(\vec{r} - \vec{R})$ es la función de onda asociada a los electrones

alrededor del átomo situado en \vec{R} . Por otra parte, el potencial $\Delta U(\vec{r})$ debe ser muy pequeño en comparación con el hamiltoniano atómico H_{at} cerca de las posiciones atómicas, mientras que su contribución debe aumentar conforme nos alejamos de ellas. Además, dado que estamos suponiendo que los átomos están casi aislados unos de otros, el potencial $\Delta U(\vec{r})$ debe ser pequeño por lo que podemos considerarlo como una pequeña perturbación al H_{at} . De este modo la función de onda alrededor de cada posición de la red \vec{R} puede escribirse de manera aproximada como una combinación lineal de los orbitales atómicos $\varphi_n(\vec{r} - \vec{R})$, es decir $\phi(\vec{r} - \vec{R}) = \sum_n \varphi_n(\vec{r} - \vec{R})$. Debido a que la red de panal de abeja no es una red de Bravais sino que tal y como se observa en la Figura 2.2 hay que considerarla como una red hexagonal con base de dos átomos denotados por A (representados en gris claro en la Figura 2.2a y B (representados en gris oscuro en la Figura 2.2a, podemos escribir la función de onda de los electrones en el grafeno como

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \propto \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \left[\sum_{n_A} c_{n_A} \varphi_{n_A}(\vec{r} - \vec{R}) + \sum_{n_B} c_{n_B} \varphi_{n_B}(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\delta}) \right] \quad [1]$$

donde los vectores \vec{k} pertenecen al interior de la primera zona de Brillouin y las posiciones de la red \vec{R} vienen dadas por $\vec{R} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ siendo n y m dos números enteros y \vec{a}_1 y \vec{a}_2 los vectores de red que vienen dados por $\vec{a}_1 = \frac{a\sqrt{3}}{2} \hat{X} + \frac{a}{2} \hat{Y}$, $\vec{a}_2 = \frac{a\sqrt{3}}{2} \hat{X} - \frac{a}{2} \hat{Y}$, donde a es el

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

parámetro de red de la celda unidad del grafeno. Del mismo modo $\vec{\delta} = \frac{a}{\sqrt{3}} \hat{X}$ es el vector que indica la posición del otro átomo de carbono de la celda unidad del grafeno, y las φ_{n_A} y φ_{n_B} son las funciones de onda asociadas a los orbitales atómicos de los dos átomos de carbono de la celda unidad. Dado que, según hemos mencionado anteriormente, los átomos de carbono de la capa de grafeno presentan hibridación sp^2 , solamente los electrones presentes en los orbitales p_z serán responsables de la conducción eléctrica del grafeno ya que dichos electrones se encuentran más débilmente enlazados mediante enlaces de tipo π . Por ello, de todas las posibles funciones de onda φ_{n_A} y φ_{n_B} solamente tendremos en cuenta las funciones de onda φ_{m_A} y φ_{m_B} asociadas al orbital p_z del átomo A y B respectivamente.

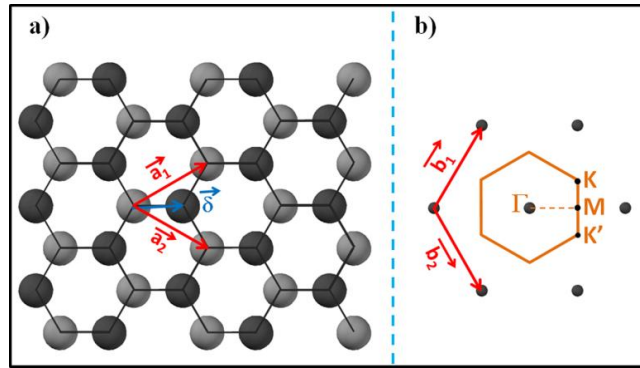


Figura 2.2. a) Dibujo esquemático de la red del grafeno. Podemos observar que se trata de una red hexagonal con una base de dos átomos. Los vectores \vec{a}_1 y \vec{a}_2 están indicados en rojo y representan la celda unidad. El vector $\vec{\delta}$ indica la posición del otro átomo de carbono de la base. b) Esquema de la red recíproca del grafeno. Los vectores \vec{b}_1 y \vec{b}_2 representan la celda unidad en el espacio recíproco mientras que el hexágono naranja indica la primera zona de Brillouin en la que además se señalan los puntos de alta simetría Γ , M, K y K'.

Por tanto, substituyendo la expresión [1] para la función de onda en la ecuación de Schrödinger

$$[H_{at} + \Delta U(\vec{r})]\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_n(\vec{k})\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad [2]$$

y multiplicando por $\varphi_{m,A}^*(\vec{r})$, despreciando además el solape de las funciones de onda de los estados pertenecientes a átomos distintos, llegamos a que

$$(E_m + \beta_m - \varepsilon_n(\vec{k}))c_{m_A} + \left[\sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} [\gamma_m(\vec{R} + \vec{\delta})] + \gamma_m(\vec{\delta}) \right] c_{m_B} = 0 \quad [3]$$

donde los parámetros β_m , $\gamma_m(\vec{\delta})$ y $\gamma_m(\vec{R} + \vec{\delta})$ vienen dados por

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

$$\beta_n = \int \varphi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r}) d\vec{r}, \quad \gamma_m(\vec{\delta}) = \int \varphi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r} - \vec{\delta}) d\vec{r},$$

$$\gamma_m(\vec{R} + \vec{\delta}) = \int \varphi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\delta}) d\vec{r}$$

Igualmente, si multiplicamos la ecuación de Schrödinger por $\varphi_{m,B}^*(\vec{r} - \vec{\delta})$ llegamos a

$$\left[\gamma_m(\vec{\delta}) + \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \left[\gamma_m(\vec{R} + \vec{\delta}) \right] \right] c_{m_A} + (E_m + \beta_m - \varepsilon_n(\vec{k})) c_{m_B} = 0 \quad [4]$$

de manera que tenemos un sistema de dos ecuaciones [3] y [4] con dos incógnitas c_{m_A} y c_{m_B} que tiene solución distinta de la trivial solamente en el caso en que el determinante sea nulo. Por simplicidad consideraremos interacción solamente a primeros vecinos por lo que podemos despreciar todos los valores de $\gamma_m(\vec{R} + \vec{\delta})$ para los cuales $\vec{R} + \vec{\delta}$ se corresponda con posiciones alejadas más allá de primeros vecinos. De este modo podemos escribir

$$\sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \left[\gamma_m(\vec{R} + \vec{\delta}) \right] \cong \gamma_m(\vec{\delta}) \left[e^{-i \left[\frac{ak_x \sqrt{3}}{2} + \frac{3ak_y}{2} \right]} + e^{-i \left[\frac{ak_x \sqrt{3}}{2} - \frac{ak_y}{2} \right]} \right] \quad [5]$$

Finalmente, hallando los valores de $\varepsilon_n(\vec{k})$ que hacen nulo el determinante encontramos que la estructura electrónica del grafeno obtenida mediante un sencillo cálculo basado en el método de ligaduras fuertes a primeros vecinos viene dada por

$$\varepsilon_n(\vec{k}) = \varepsilon_0 \mp \gamma_m(\vec{\delta}) \sqrt{1 + 4 \cos \left[\frac{ak_x \sqrt{3}}{2} \right] \cos \left[\frac{ak_y}{2} \right] + 4 \cos^2 \left[\frac{ak_y}{2} \right]} \quad [6]$$

Se suele tomar el valor del parámetro $\gamma_m(\vec{\delta}) = -3.033$ eV de modo que esta expresión reproduzca de manera aproximada las bandas obtenidas mediante cálculos de primeros principios por Painter y Ellis [Painter'70].

En la Figura 2.3, donde se ha tomado por conveniencia el origen de energías en ε_0 , se muestran las bandas de valencia y conducción asociadas a los orbitales p_z unidos con enlaces π , conocidas también como bandas π y π^* , que vienen representadas respectivamente por las soluciones para las cuales $\varepsilon_n(\vec{k}) < 0$ y $\varepsilon_n(\vec{k}) > 0$. Es posible observar que ambas bandas se tocan en un punto en cada uno de los vértices de la primera zona de Brillouin. Cada uno de estos puntos se conoce como punto de Dirac. Debido a la periodicidad de la red recíproca

definida mediante los vectores $\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right)$ y $\vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right)$ solamente dos de los

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

puntos de Dirac denominados K y K' se encuentran en posiciones definidas por vectores independientes mientras que los cuatro puntos restantes se pueden obtener por combinaciones lineales de dichos vectores.

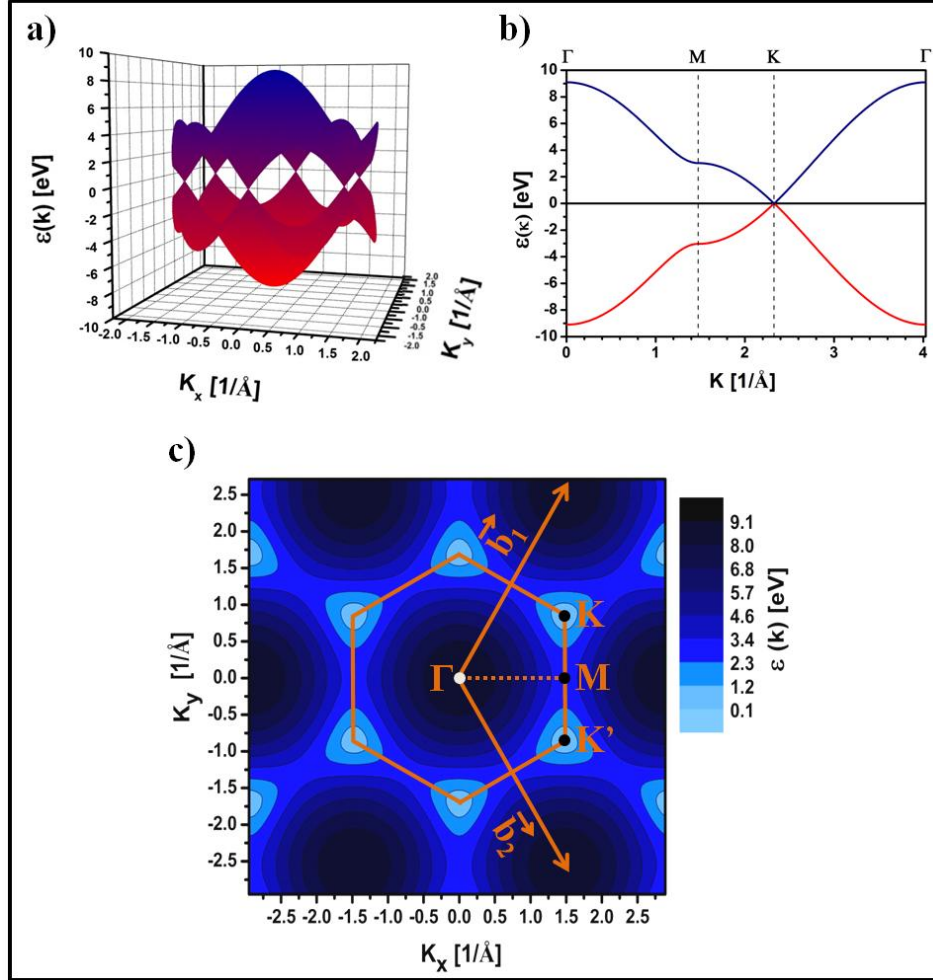


Figura 2.3. a) Bandas π de energía de una capa de grafeno ideal obtenidas mediante un cálculo por el método de ligaduras fuertes a primeros vecinos y despreciando la contribución del solape de las funciones de onda asociadas a electrones de distintos átomos. La banda de conducción está representada en azul mientras que la de valencia se representa en rojo. b) Estructura de bandas a lo largo de las direcciones indicadas por el triángulo Γ MK. Es posible observar como alrededor de los puntos K, también conocidos como puntos de Dirac, las bandas presentan una dispersión lineal. c) Representación como mapa de energías de la banda de conducción del grafeno en el espacio recíproco.

Por otra parte, cada átomo contribuye a las bandas π con un orbital p_z con capacidad para dos electrones según el principio de Pauli y aporta tan solo un electrón. Por tanto, solamente la mitad de los estados que componen ambas bandas estarán ocupados quedando vacíos la mitad restante. De este modo, dado que ambas bandas deben tener el mismo número de estados se tendrá que a 0K la banda de valencia se encuentra totalmente llena mientras que la de conducción estará totalmente vacía lo que equivale a decir que los puntos de Dirac se encuentran al nivel de Fermi. Además, según se observa en las figuras 2.3a y b, la relación de

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

dispersión es lineal alrededor de los puntos de Dirac de modo que los portadores de carga en el grafeno se comportan como fermiones de Dirac sin masa. De la pendiente de la línea se extrae una velocidad de Fermi para los portadores de carga del orden de 10^6 m/s lo que se traduce en una elevada movilidad de los mismos. Finalmente, es importante señalar que aunque esta estructura electrónica haya sido derivada para una lámina de grafeno ideal, esto es aislada de su entorno, se pueden obtener capas de grafeno sobre algunos sustratos de modo que la estructura electrónica del grafeno conserve buena parte de estas excepcionales propiedades. Ello ha posibilitado la observación experimental en sistemas reales de fenómenos de gran interés derivados de esa particular estructura electrónica [Novoselov'05, Zhang'05, Katsnelson'06, Brihuega'08, Castro Neto'09].

2.1.3. Métodos de obtención de grafeno.

El origen del elevado interés que desde 2004 está concentrando el grafeno residió en el desarrollo de un método de obtención de grafeno basado en el exfoliado micromecánico de una muestra de grafito. Las hojas de grafeno así obtenidas fueron colocadas sobre sustratos aislantes de SiO₂. Sin embargo, aunque esta receta fue valiosa desde el punto de vista de que permitió realizar por primera vez medidas experimentales sobre capas de grafeno, desde un punto de vista de sus potenciales aplicaciones no resulta ser muy adecuada. En particular, se trata de un procedimiento largo y con poco control en la uniformidad del número de capas de grafeno lo que le hace ser ineficaz de cara a sus posibles aplicaciones en la industria. En la actualidad están siendo estudiadas diferentes alternativas con la finalidad principal de conseguir un método de producción de capas de grafeno de alta calidad y con un espesor controlable que permita su implementación en futuros dispositivos. Una de estas alternativas consiste en la reducción de óxido de grafeno [Gomez-Navarro'07], si bien este método produce grafeno con una movilidad reducida de los portadores de carga. Otro método existente se basa en la grafitización de sustratos de SiC, técnica que aunque ha servido como plataforma para la observación de algunas de las propiedades del grafeno [Berger'04, Brihuega'08], presenta el inconveniente de que no es fácil separar la capa de grafeno del sustrato de SiC.

El crecimiento epitaxial de grafeno sobre sustratos metálicos produce capas de grafeno de alta calidad [Marchini'07, Coraux'08, Sutter'09, L. Gao'10] y, en la actualidad, es una de las formas de obtención de grafeno más prometedoras desde que se demostró la posibilidad de eliminar el sustrato metálico por métodos electroquímicos y transferir las capas de grafeno a sustratos arbitrarios [Li'09, Reina'09]. El crecimiento de grafeno sobre metales es una de las técnicas más antiguas ya que es conocida desde hace más de cuarenta años. Así, se observó

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

que después del calentamiento de cristales de Pt y Ru durante el procedimiento habitual de limpieza tenía lugar la formación de una capa de átomos de carbono como consecuencia de la difusión desde el volumen del cristal donde están presentes como una concentración residual de impurezas [May'69]. Por otra parte, esta capa de carbono también fue observada durante el estudio de la catálisis sobre superficies metálicas de reacciones relacionadas con hidrocarburos. En particular, se observó la formación de capas gráficas sobre la superficie del metal que desactivaban el proceso catalítico [Helveg'04].

Hasta ahora, las técnicas más tradicionalmente empleadas para el crecimiento epitaxial de grafeno sobre superficies metálicas han consistido en la segregación de átomos de carbono desde el volumen del sustrato metálico donde se encuentran presentes como impurezas [Marchini'07, Sutter'09] y en la descomposición térmica de hidrocarburos catalizada mediante su adsorción en el sustrato metálico [Coraux'08, Li'09, L. Gao'10]. No obstante, a diferencia de la descomposición de hidrocarburos donde el crecimiento de grafeno está limitado principalmente a monocapas [Li'09], el crecimiento mediante segregación suele dar lugar a multicapas y a veces puede resultar problemático el conseguir capas de grafeno con un espesor uniforme de una capa atómica [Reina'09, Cao'10]. A su vez, la descomposición de hidrocarburos puede hacerse de dos modos: la adsorción de éstos sobre el metal a temperatura ambiente seguida de un calentamiento a altas temperaturas [Enachescu'99, N'Diaye'08] y mediante CVD (*chemical vapor deposition*) tanto de altas presiones [Li'09, Reina'09] como en condiciones de UHV [Coraux'08, N'Diaye'08]. Por su parte el crecimiento mediante CVD tiene la ventaja de que proporciona capas de grafeno con un recubrimiento cercano al 100 % sobre la superficie metálica mientras que el método de preadsorción da lugar a islas dispersas sobre la superficie del metal [N'Diaye'08]. Por lo tanto, CVD es una técnica capaz de producir grandes regiones de grafeno de alta calidad sobre una gran variedad de metales y además, resulta ser adecuado para la producción a gran escala de grafeno de alta calidad con un espesor uniforme [Kim'09, Li'09]. Según veremos en el capítulo siguiente en la actualidad se están destinando grandes esfuerzos al desarrollo de nuevos métodos de crecimiento de grafeno sobre metales [Amini'10, Garaj'10, Otero'10, Liu'11, Martinez-Galera'11a].

Finalmente, es importante señalar que el creciente interés en el estudio del grafeno durante los últimos años ha traído consigo un renovado esfuerzo en el estudio tanto teórico como experimental de capas de átomos de carbono adsorbidas sobre superficies metálicas. Como resultado de estos estudios se ha encontrado que la estructura electrónica del grafeno está fuertemente determinada por la interacción entre el grafeno y el metal [Giovannetti'08], [Preobrajenski'08]. De este modo, sobre superficies metálicas tales como el Pt(111) [Sutter'09], el Ir(111) [Pletikoscic'09], el Cu(111) [Martinez-Galera'11a, Walter'11] y el

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

Au(111) [Martinez-Galera'11a, Wofford'12] el grafeno preserva su estructura de bandas con la forma cónica característica en torno a los vértices de la primera zona de Brillouin. En cambio, sobre otros metales como el Ru(0001) [de Parga'08], el Rh(111) [Preobrajenski'08] o el Ni(111) [Gruneis'08] la interacción entre el metal y el grafeno produce un efecto fundamental en la estructura electrónica de éste. En este caso tiene lugar una quimisorción entre el grafeno y el metal como consecuencia de la hibridación entre los orbitales d del metal y los p_z del carbono lo que produce una gran distorsión de las bandas π y π^* así como la apertura de gaps al nivel de Fermi.

Tal y como se indicó en la introducción de este capítulo, un punto central de la presente tesis es el estudio del crecimiento de grafeno sobre superficies metálicas así como la caracterización de algunas de las propiedades estructurales y electrónicas más relevantes de la intercara grafeno-metal. De un modo más concreto en este capítulo se estudian las monocapas de grafeno crecidas epitaxialmente sobre sustratos de Pt(111) e Ir(111) mientras que en el próximo se estudian los sistemas grafeno/Cu(111) y grafeno/Au(111).

2.2. Grafeno/Pt(111)

2.2.1. Introducción.

La formación de grafeno sobre superficies de Pt(111) es conocida desde hace tiempo como consecuencia de estudios de la deshidrogenación de hidrocarburos sobre dichas superficies [Land'91, Land'92a, Land'92b]. En particular se observó que el etileno (C_2H_4) se adsorbe sin descomponerse con los enlaces $C=C$ paralelos a la superficie de Pt(111) a temperaturas de hasta 200 K. Sin embargo, para temperaturas de la superficie superiores a 230 K se vio que el etileno se descompone de manera irreversible en etilidino ($CH_3-C\equiv$) por pérdida de hidrógeno. En este caso se observó que la molécula de etilidino se orienta con respecto de la superficie de Pt(111) de modo que el eje del enlace $C-C$ queda perpendicular a dicha superficie. Para temperaturas superiores a 350 K el hidrógeno procedente de la descomposición del etileno se desorbe de la superficie mientras que el etilidino es estable hasta temperaturas de 430 K. Así; mediante medidas de LEED realizadas a temperatura ambiente se encontró que el etilidino forma una fase estable con periodicidad 2×2 . Asimismo, se comprobó que el calentamiento de la muestra a temperaturas por encima de los 450 K tiene como resultado la deshidrogenación del etilidino, de modo que a temperaturas superiores a los 700 K solamente queda el carbono sobre la superficie. Para estas temperaturas los productos de la deshidrogenación forman carburos de Pt. Sin embargo, se demostró que el calentamiento de esta superficie cubierta por carbono a temperaturas por encima de 800 K da lugar a la

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

formación de estructuras gráficas orientadas aleatoriamente sobre la superficie de Pt, según se deduce de la observación de un anillo con la periodicidad del grafito en medidas de LEED. Finalmente, para temperaturas superiores, en torno a 1230 K, según se observó, tiene lugar la formación de una capa de grafeno sobre la superficie de Pt(111) produciéndose una segmentación del anillo en los patrones de LEED [Land'92b].

Por tanto, es importante destacar que la principal conclusión extraída de estos experimentos del grupo de G. Comsa [Land'91, Land'92a, Land'92b] es que la descomposición térmica del etileno se ve facilitada por su adsorción en la superficie de Pt(111). De este modo, podemos decir que la superficie actúa como catalizador de las sucesivas reacciones de descomposición térmica del etileno. Este hecho es el que permite la formación de la capa de grafeno.

Por otra parte, la presencia de arcos de circunferencia observados en los patrones de LEED obtenidos por este mismo grupo es indicativa de un alto grado de desorden rotacional ya que implica que la monocapa de grafeno puede estar adsorbida sobre la superficie de Pt(111) con distintas orientaciones relativas entre ambas. Según veremos a continuación, dicho desorden rotacional ha sido observado también durante nuestros experimentos [Martinez-Galera'11b] así como por otros grupos para distintos modos de crecimiento de grafeno [Enachescu'99, Sasaki'00, Sutter'09, M. Gao'11] y utilizando diferentes precursores [Fujita'05, Otero'10, Merino'11]. Cada una de estas orientaciones de la capa de grafeno con respecto del sustrato de Pt(111) da lugar a una superestructura conocida como patrón de Moiré. Es interesante destacar que ha sido publicada la existencia de numerosos patrones de moiré [Enachescu'99, Sasaki'00, Sutter'09, M. Gao'11, Martinez-Galera'11b]. Sin embargo, recientemente, ha sido elaborado un modelo que predice todas las superestructuras estables en función del estrés existente entre la capa de grafeno y la superficie del metal no solamente para el caso del grafeno/Pt(111) sino también para otros sistemas grafeno-metal [Merino'11]. Por otra parte, Sutter *et al.* [Sutter'09] han demostrado que en el caso de crecimiento por segregación todas las orientaciones nuclean con igual probabilidad, de modo que en la monocapa de grafeno crecida sobre Pt(111) coexisten dominios que presentan las diferentes orientaciones. Sin embargo, aquellas que dan lugar a superestructuras con periodicidad pequeña crecen más rápidamente por lo que en la monocapa estas superestructuras suelen abarcar una fracción de la superficie mayor que aquellas que tienen una celda unidad grande [Sutter'09].

Del mismo modo que la presencia de diferentes dominios rotacionales, la altura de la monocapa de grafeno con respecto a la superficie de Pt(111) ha sido estudiada tanto teórica

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

como experimentalmente. Mediante cálculos DFT (teoría del funcional de la densidad) que incluían la interacción de van der Waals realizados por el grupo del Prof. Rubén Pérez del Departamento de Física Teórica de la Materia Condensada de la Universidad Autónoma de Madrid se ha obtenido que la distancia promedio entre el grafeno y el Pt(111) es de 3.35 Å [Ugeda'11b]. Estos cálculos han sido realizados en la superestructura que da lugar al patrón de moiré con periodicidad 3x3 con respecto de la red del grafeno ya que es el más comúnmente observado en los experimentos. Es interesante señalar que, además, estos cálculos predicen una corrugación geométrica para este patrón de moiré muy pequeña, del orden de 0.02 Å lo que indicaría que la corrugación observada en las imágenes de STM es principalmente debida a la contribución electrónica. La distancia entre el grafeno y el Pt(111) obtenida mediante estos cálculos está en buen acuerdo con el valor de 3.30 ± 0.05 Å obtenido experimentalmente mediante LEED y LEEM [Sutter'09]. Ambos valores son similares a la distancia entre planos de grafito que es de 3.34 Å lo que sugiere que la interacción entre el grafeno y el platino debería ser similar a la débil interacción de van der Waals presente entre planos de grafeno en el volumen del grafito.

Finalmente, de igual modo que las propiedades estructurales de la monocapa de grafeno crecida epitaxialmente sobre sustratos de Pt(111), su estructura electrónica ha sido estudiada por diversas técnicas tanto experimentales como teóricas y todos los resultados apuntan a una débil interacción grafeno-metal. Medidas experimentales mediante STS (espectroscopía de efecto túnel) en UHV a baja temperatura (6 K) llevadas a cabo en nuestro grupo, y en las que colaboró el autor de la presente tesis doctoral, proporcionan una LDOS con la característica forma de V de los sistemas de tipo grafeno pero con el mínimo desplazado con respecto del nivel de Fermi alrededor de 300 mV [Ugeda'11b]. Según se observa en la Figura 2.4, esto está en buen acuerdo con los cálculos teóricos mediante DFT incluyendo van der Waals realizados también por el grupo del Prof. Rubén Pérez.

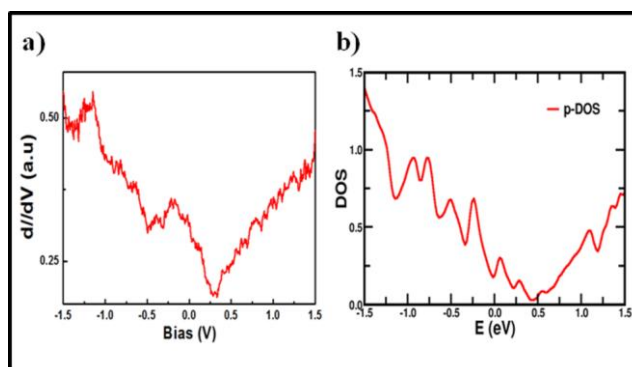


Figura 2.4. a) Curva de conductancia diferencial obtenida sobre una superficie de grafeno/Pt(111). b) LDOS proyectada en los estados p del carbono obtenida mediante cálculos DFT incluyendo van der Waals en el moiré con periodicidad $G/Pt(111)-(\sqrt{7} \times \sqrt{7})-R19.1^\circ$.

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

Por otra parte, medidas de fotoemisión resuelta en ángulo (micro-ARPES) revelan la presencia de bandas π con dispersión lineal y con una estimación para el punto de Dirac en $[0.3 \pm 0.15]$ V [Sutter'09]. La velocidad de Fermi extraída de estos datos de fotoemisión es del orden de 10^6 m/s que es la que cabría esperar en grafeno ideal. Además, es interesante señalar que estos autores no encontraron diferencias en la estructura electrónica medida en zonas con diferentes patrones de moiré. Asimismo, según dichos autores, el espectro del grafeno/Pt(111) puede considerarse como una superposición de los estados del grafeno y del metal con una mínima interacción entre ambos descartando que tenga lugar hibridación entre los orbitales p_z del carbono y los orbitales d del platino.

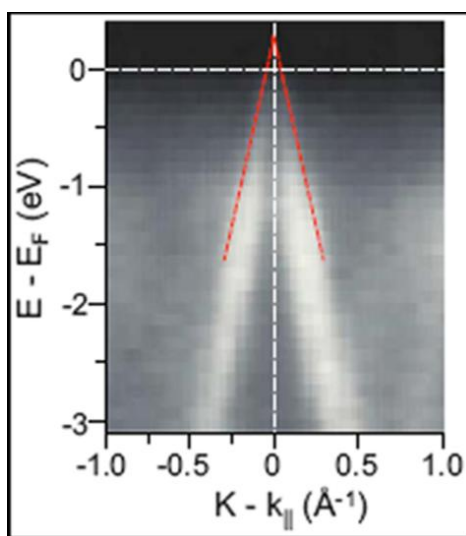


Figura 2.5. Espectro obtenido con micro-ARPES alrededor del punto K de la primera zona de Brillouin del grafeno en la dirección perpendicular a Γ -K a lo largo de la cual las dos ramas de las bandas π son simétricas. Las líneas rojas representan la pendiente correspondiente a una velocidad de Fermi de 10^6 m/s. Figura extraída de [Sutter'09].

2.2.2. Substrato de Pt(111).

El primer paso antes de realizar el crecimiento del grafeno en la presente tesis doctoral fue la limpieza del substrato de Pt(111). Dicha limpieza consistió en repetidos ciclos de bombardeo y calentamiento del monocristal de Pt(111). El bombardeo se llevó a cabo con iones de argon acelerados con una energía cinética de 1 keV y el calentamiento se efectuó a 650 °C en una presión parcial de 10^{-6} Torr de O_2 . Después de cada calentamiento se realizó un flash a 950°C a la misma presión parcial de O_2 . Según se indicó en el capítulo anterior, la temperatura de la muestra se midió con un pirómetro digital de infrarrojos en el que, para el caso particular de la muestra de Pt(111), se seleccionó una emisividad de 0.4. Esta receta nos ha proporcionado superficies de Pt(111) con grandes terrazas libres de contaminantes tal y como se observa en las imágenes de STM mostradas en la Figura 2.6.

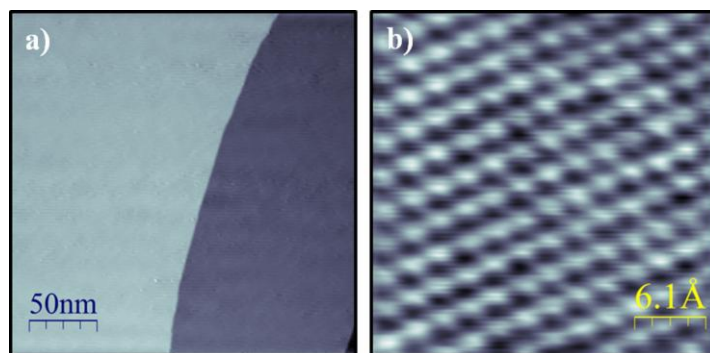


Figura 2.6. **a)** Imagen de STM adquirida sobre un área de $250 \times 250 \text{ nm}^2$ de una superficie de Pt(111) preparada en las condiciones descritas en el manuscrito. Parámetros de túnel: $V_s = -2.66 \text{ V}$, $I_T = 0.6 \text{ nA}$. **b)** imagen con resolución atómica de un área de $2.9 \times 2.9 \text{ nm}^2$ de una superficie de Pt(111). Parámetros de túnel: $V_s = +48 \text{ mV}$, $I_T = 26 \text{ nA}$.

2.2.3. Modos de crecimiento.

El crecimiento de grafeno sobre superficies de Pt(111) ha sido realizado de dos maneras distintas durante el transcurso de esta tesis; ambas basadas en la descomposición térmica de hidrocarburos catalizada mediante su adsorción en la superficie. El gas precursor empleado en nuestros experimentos ha sido el etileno.

El primer método de crecimiento empleado consistió en la adsorción de etileno en la superficie de Pt(111) a temperatura ambiente seguida de un calentamiento a temperaturas cercanas a los 1000°C . El resultado fue la formación de islas de grafeno distribuidas sobre la superficie de Pt(111), si bien la nucleación de éstas se realiza de un modo preferencial en los escalones presentes en el sustrato. La Figura 2.7a muestra una imagen de STM donde se observan dos de estas islas de grafeno formadas después de la exposición de la superficie de Pt(111) a 5L ($1\text{L}=1\text{Langmuir}=10^{-6} \text{ Torr}\cdot\text{s}$) de etileno seguida de un posterior calentamiento de la muestra a una temperatura de 900°C durante 1 min.

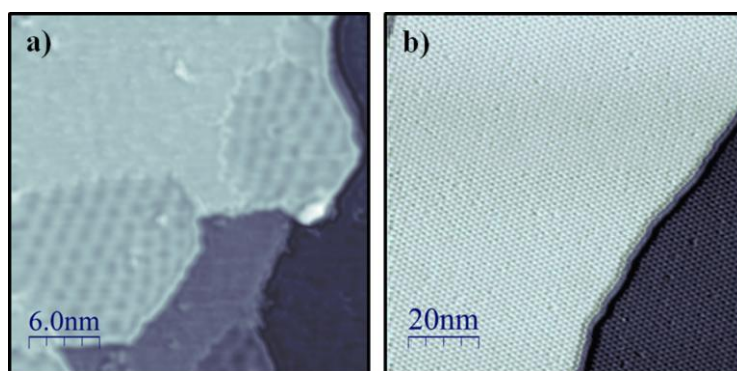


Figura 2.7. **a)** Imagen de STM adquirida sobre un área de $30 \times 30 \text{ nm}^2$ de una muestra de grafeno sobre Pt(111) preparada mediante la adsorción de etileno a temperatura ambiente seguida de un posterior calentamiento a altas temperaturas. Parámetros de túnel: $V_s = -72 \text{ mV}$, $I_T = 1.5 \text{ nA}$. **b)** Imagen de STM adquirida sobre un área de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ de una muestra de grafeno/Pt(111) obtenida mediante el método de CVD en UHV. Parámetros de túnel: $V_s = -1.02 \text{ V}$, $I_T = 0.1 \text{ nA}$.

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

El otro procedimiento que hemos empleado en el crecimiento de grafeno se ha basado en una extensión del método de CVD a muy bajas presiones, esto es, llevado a cabo *in situ*, en condiciones de UHV, consistente en la exposición de la superficie del metal a temperaturas elevadas a una determinada presión parcial de etileno. Este método proporciona una capa de grafeno extendida sobre la superficie de Pt(111). En la Figura 2.7b se observa una imagen de STM adquirida sobre un área de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ después de la exposición del sustrato de Pt(111) a 1060°C a una presión parcial de 2.0×10^{-7} Torr de etileno durante 20 seg.

2.2.4. Estructura geométrica.

Según hemos señalado en la introducción de la presente sección, en este sistema la monocapa de grafeno puede adoptar diferentes orientaciones con respecto de la red del sustrato de Pt(111). Esto puede observarse con mayor claridad en los diagramas de LEED adquiridos sobre nuestras muestras de grafeno/Pt(111) mostrados en la Figura 2.8. Conviene señalar que la presencia de diferentes orientaciones puede entenderse como una huella de una débil interacción grafeno-metal. De un modo consistente con los patrones de LEED, nuestro estudio de la muestra a la escala atómica mediante STM revela la existencia de diferentes patrones de moiré. A continuación pasamos a describir algunos de los más comúnmente observados en nuestros experimentos.

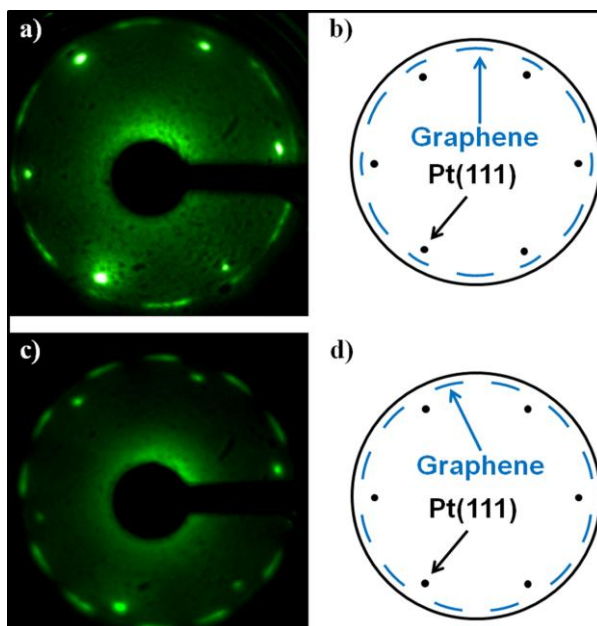


Figura 2.8. Patrones de LEED adquiridos sobre muestras de grafeno/Pt(111) con una energía del haz de electrones de 62 eV. En **a)** además de los puntos relacionados con la periodicidad de la superficie de Pt(111) se observan unos puntos alineados con éstos así como también unos arcos centrados en direcciones que forman 30° con respecto de los puntos del Pt(111). En **b)** se observan unos arcos centrados en una dirección que forma unos 20° con respecto de los puntos del Pt(111).

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

- **G/Pt(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - $R30^\circ$ con respecto del sustrato de Pt(111) ó [G/Pt(111)- (2×2)]_G con respecto de la red del grafeno:** Esta superestructura tiene lugar cuando la capa de grafeno se encuentra rotada un ángulo de 30° con respecto de la red del Pt(111). La supercelda resultante tiene una periodicidad de 4.8 \AA y está rotada 30° con respecto del Pt(111). Asimismo se encuentra alineada con la red del grafeno con respecto de la cual presenta una periodicidad de (2×2) . Para que la estructura sea coincidente con esta orientación relativa entre las redes del grafeno y del Pt(111) la red del grafeno debería contraerse. Esta disminución en el parámetro de red del grafeno tendría que ser tal que la periodicidad de la superestructura se reduzca un 2.5 % con respecto de la que tendría si el parámetro de red de la capa de grafeno no se viese modificado por su adsorción sobre la superficie de Pt(111).

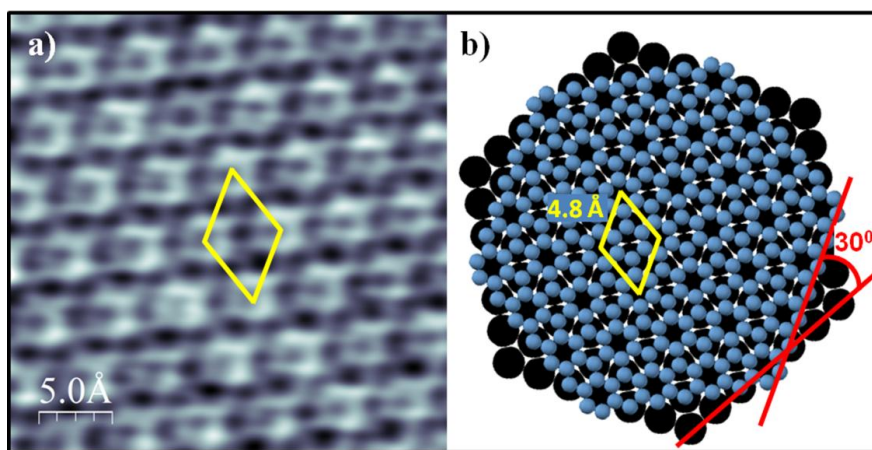


Figura 2.9. a) Imagen de STM adquirida sobre un área de $3 \times 3 \text{ nm}^2$ de una superficie de grafeno/Pt(111) en la que se observa el patrón de moiré con simetría $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - $R30^\circ$ con respecto de la red del Pt(111). Parámetros de túnel: $V_s = -30 \text{ mV}$, $I_T = 0.4 \text{ nA}$. b) Representación esquemática de esta superestructura con periodicidad de 4.8 \AA formada a partir de la superposición de las redes del grafeno (azul) y del Pt(111) (negro) con una rotación relativa de 30° .

- **G/Pt(111)- $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ - $R19.1^\circ$ con respecto del sustrato de Pt(111) ó [G/Pt(111)- (3×3)]_G con respecto de la red del grafeno:** La rotación de la red del grafeno con respecto de la del Pt(111) un ángulo de 19.1° da lugar a una superestructura con periodicidad 3×3 con respecto de la red del grafeno. Además, la supercelda, que tiene una periodicidad de 7.3 \AA , está rotada 19.1° con respecto del sustrato de Pt(111). La coincidencia de las redes con esta orientación relativa de 19.1° entre ellas implicaría que la red del grafeno tendría que contraerse. Así; la disminución de la celda unidad del grafeno debería producir una reducción de la periodicidad de la superestructura del 0.60 % con respecto de la periodicidad que ésta tendría si sobre la superficie de Pt(111) conservase el parámetro de red de una capa de grafeno ideal.

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

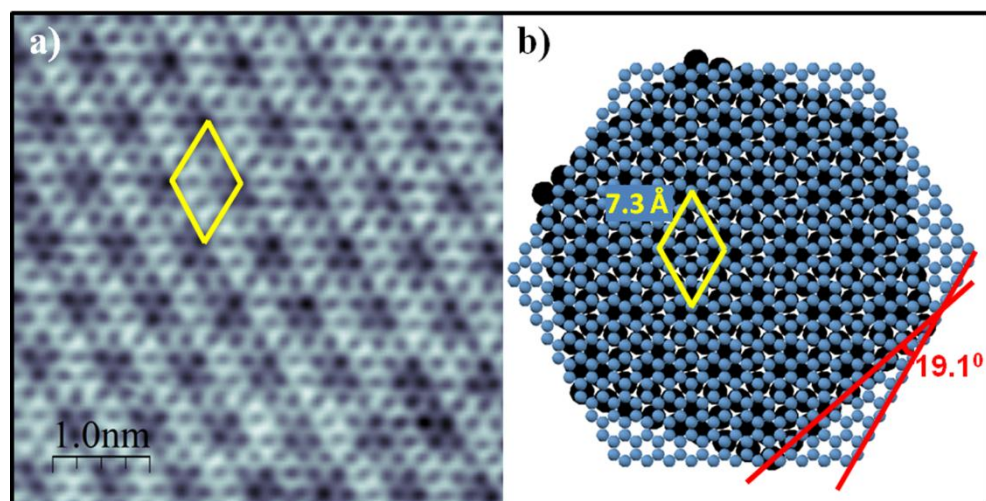


Figura 2.10. **a)** Imagen de STM adquirida sobre un área de $5 \times 5 \text{ nm}^2$ de una superficie de grafeno/Pt(111) que presenta el patrón de moiré con simetría $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ$. Parámetros de túnel: $V_s = +0.27 \text{ V}$, $I_T = 7.1 \text{ nA}$. **b)** Representación esquemática de dicha superperiodicidad. En ella se observa cómo las redes del grafeno (azul) y del Pt(111) (negro) están rotadas entre sí 19.1° y dan lugar a una superestructura con una periodicidad de 7.3 Å .

- $\text{G/Pt(111)} - (\sqrt{13} \times \sqrt{13}) - R13.9^\circ$ o $[\text{G/Pt(111)} - (4 \times 4)]_G$: Esta superestructura se produce para una orientación relativa de 13.9° entre la red de grafeno y la del Pt(111). La supercelda presenta una periodicidad de 10 Å y está alineada con la red del grafeno coincidiendo con ella cada cuatro distancias atómicas de la red del grafeno. En este caso la coincidencia de ambas redes se traduciría en un estiramiento de la red del grafeno de modo que la longitud de la supercelda aumente un 1.5% con respecto del valor que tendría con un parámetro de red de 2.46 Å propio de una capa de grafeno sin estrés.

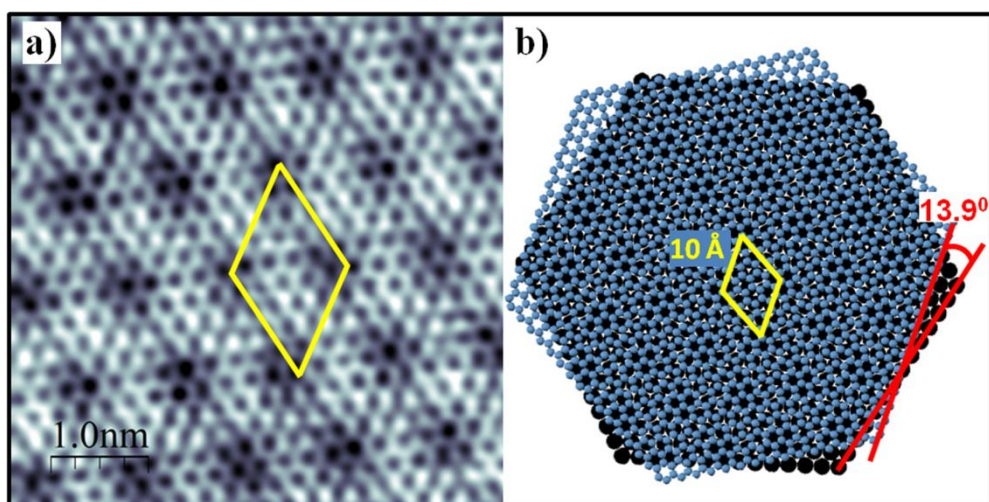


Figura 2.11. **a)** Imagen de STM adquirida sobre un área de $5 \times 5 \text{ nm}^2$ de una superficie de grafeno crecido epitaxialmente sobre una superficie de Pt(111) en la que se observa el patrón de moiré con periodicidad $(\sqrt{13} \times \sqrt{13}) - R13.9^\circ$ con respecto del Pt(111). Parámetros de túnel: $V_s = +0.15 \text{ V}$, $I_T = 3.1 \text{ nA}$. **b)** Modelo esquemático de la superperiodicidad presente en a) y que según se observa se produce cuando las redes del grafeno (azul) y la del Pt(111) (negro) se encuentran rotadas entre sí un ángulo de 13.9° .

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

- **G/Pt(111)-(5x5) o $[\text{G/Pt(111)}-(\sqrt{31} \times \sqrt{31})-R9^\circ]_G$** : En esta superestructura las redes del grafeno y del Pt(111) se encuentran rotadas entre sí un ángulo de 8.9° . La periodicidad de la superestructura resultante es de 13.9 \AA y está alineada con respecto de la red del Pt(111) con la que coincide cada cinco átomos de Pt(111). En este caso la coincidencia tendría lugar cuando la red del grafeno se estirase produciendo un aumento de la longitud de la supercelda del 1.1 % con respecto de la que tendría en el caso ideal en que la capa de grafeno mantuviese el parámetro de red de 2.46 \AA .

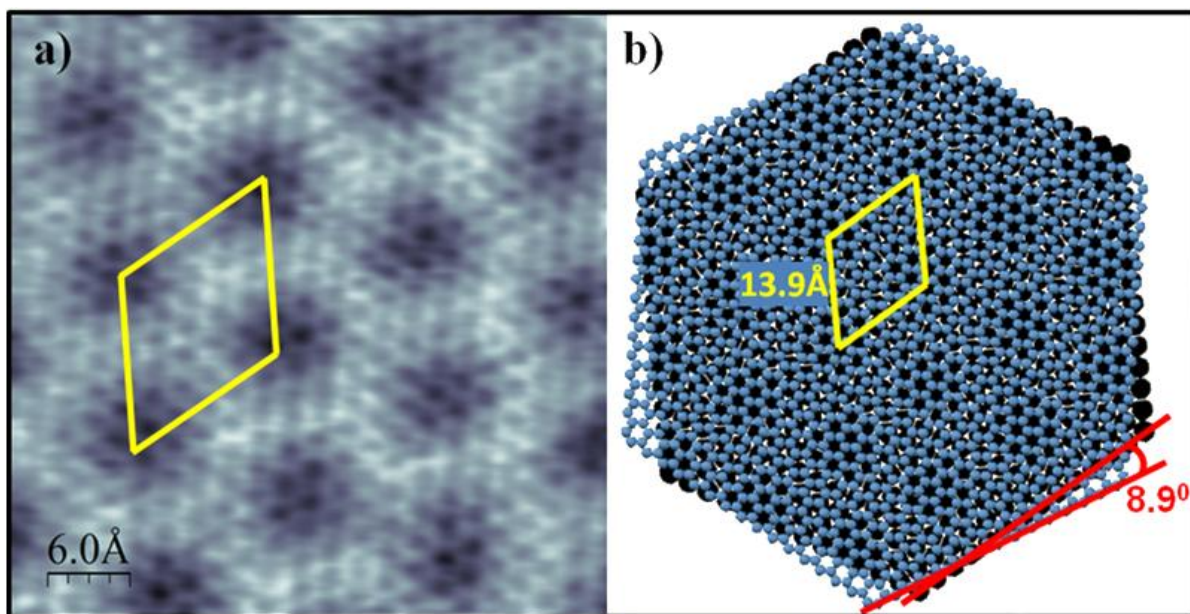


Figura 2.12. a) Imagen de STM adquirida sobre una superficie de grafeno crecido epitaxialmente sobre un sustrato de Pt(111) que presenta el patrón de moiré con periodicidad (5×5) con respecto de la red del Pt(111). Parámetros de túnel: $V_s = +20 \text{ mV}$, $I_T = 19.4 \text{ nA}$; tamaño: $4.3 \times 4.3 \text{ nm}^2$. b) Modelo esquemático de esta superestructura en la que las redes de grafeno (azul) y del Pt(111) (negro) se encuentran rotadas 8.9° .

- **G/Pt(111)- $(\sqrt{39} \times \sqrt{39})-R16.1^\circ$ o $[\text{G/Pt(111)}-(7 \times 7)-R21.8^\circ]_G$** : Cuando las redes del grafeno y del Pt(111) se encuentran rotadas entre sí un ángulo de 5.7° se forma una superestructura con una periodicidad de 17.3 \AA y que además se encuentra rotada 16.1° con respecto de la red del Pt(111). Del mismo modo, esta superestructura está rotada un ángulo de 21.8° con respecto de la red del grafeno. En este caso, para que la estructura sea coincidente sería necesario un estiramiento de la red del grafeno de manera que la longitud de la supercelda aumentase un 0.45 % de la longitud que tendría si el parámetro de red del grafeno no se viese modificado por la presencia de la superficie metálica.

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

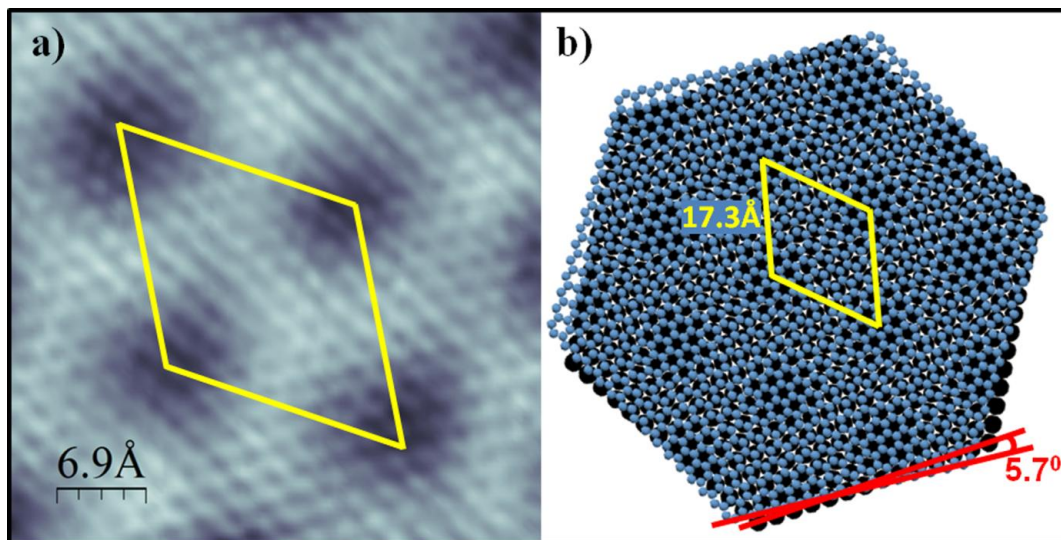


Figura 2.13. **a)** Imagen de STM adquirida sobre una superficie de grafeno/Pt(111) en la que se observa el patrón de moiré con periodicidad $(\sqrt{39} \times \sqrt{39}) - R16.1^\circ$ con respecto del sustrato de Pt(111). Parámetros de túnel: $V_s = -5$ mV, $I_T = 26.5$ nA; tamaño: 4.1×4.1 nm². **b)** Modelo esquemático de esta superestructura que tiene lugar cuando la red del grafeno (azul) se encuentra rotada con respecto de la del Pt(111) (negro) un ángulo de 5.7° .

- $G/Pt(111) - (4\sqrt{3} \times 4\sqrt{3}) - R30^\circ$ o $[G/Pt(111) - (\sqrt{61} \times \sqrt{61}) - R26.3^\circ]_G$: Esta superestructura se produce cuando la red del grafeno se encuentra rotada 3.7° con respecto de la red del Pt(111). La superestructura tiene una periodicidad de 19.2 \AA y presenta una rotación de 30° con respecto de la red del Pt(111). En este caso, para lograr la coincidencia, la red del grafeno debería estirarse aumentando la longitud de la supercelda un 0.12% de la longitud que ésta tendría en una capa de grafeno libre, es decir con parámetro de red 2.46 \AA .

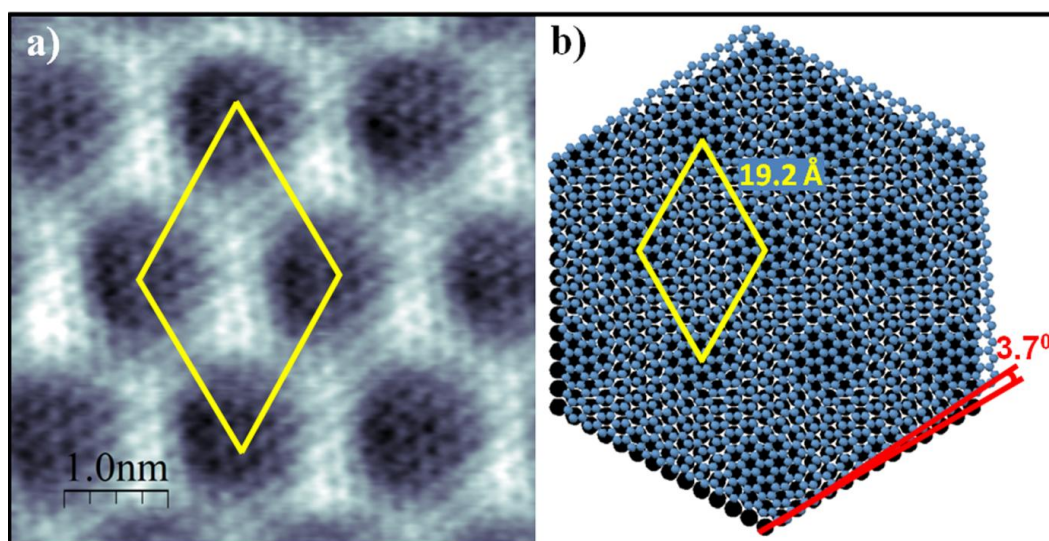


Figura 2.14. **a)** Imagen de STM obtenida sobre un área de 5×5 nm² de una muestra de grafeno/Pt(111) en la que se observa la superperiodicidad definida como $G/Pt(111) - (4\sqrt{3} \times 4\sqrt{3}) - R30^\circ$ con respecto del Pt(111). Parámetros de túnel: $V_s = +47$ mV, $I_T = 0.2$ nA. **b)** Representación esquemática de la superestructura observada en a) en la que la red del grafeno (azul) se encuentra rotada con respecto de la del Pt(111) un ángulo de 3.7° .

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

- $G/Pt(111)-(2\sqrt{13} \times 2\sqrt{13})-R13.9^\circ$ o $[G/Pt(111)-(\sqrt{67} \times \sqrt{67})-R12.2^\circ]_G$: Para una rotación de la red del grafeno con respecto de la del sustrato de Pt(111) un ángulo de 1.7° se forma una superestructura con una periodicidad de 20 \AA que se encuentra rotada un ángulo de 13.9° con respecto de la red del Pt(111). Por otra parte, esta superestructura forma un ángulo de 12.2° con respecto de la dirección de empaquetamiento del grafeno. En este caso, para que la superestructura sea coincidente la red del grafeno debería contraerse disminuyendo la longitud de la supercelda un 0.81% de la longitud que presentaría en una capa de grafeno sin perturbar por la superficie metálica.

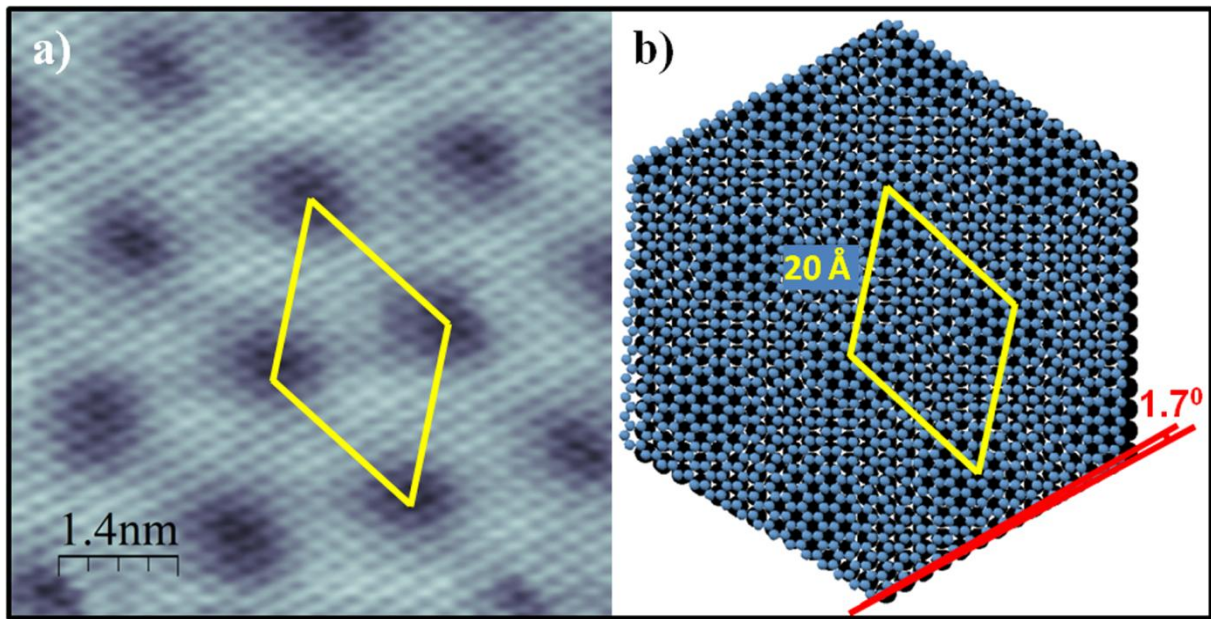


Figura 2.15. a) Imagen de STM obtenida sobre un área de $6.8 \times 6.8 \text{ nm}^2$ de una muestra de grafeno crecido epitaxialmente sobre un sustrato de Pt(111) en la que se encuentra presente un patrón de moiré con una superperiodicidad definida como $G/Pt(111)-(2\sqrt{13} \times 2\sqrt{13})-R13.9^\circ$ con respecto del Pt(111). Parámetros de túnel: $V_s = +100 \text{ mV}$, $I_T = 10 \text{ nA}$. b) Representación esquemática de la superestructura observada en a) que se produce cuando la red del grafeno (azul) se encuentra rotada con respecto de la del Pt(111) un ángulo de 1.7° .

- $G/Pt(111)-(\sqrt{57} \times \sqrt{57})-R6.6^\circ$ o $[G/Pt(111)-(\sqrt{73} \times \sqrt{73})-R5.8^\circ]_G$: Si la red de grafeno está rotada con respecto de la del sustrato de Pt(111) un ángulo de 0.8° se forma una superestructura con una periodicidad de 20.9 \AA que se encuentra rotada un ángulo de 6.6° con la red del Pt(111). A su vez, esta superestructura está rotada 5.8° con respecto de la red del grafeno. En este caso para que la superestructura sea coincidente la red del grafeno debe contraerse. Esta contracción debe ser tal que la longitud de la supercelda disminuya un 2% de la longitud que presentaría en una capa de grafeno sin estrés, es decir en la que conservase el parámetro de red de 2.46 \AA .

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

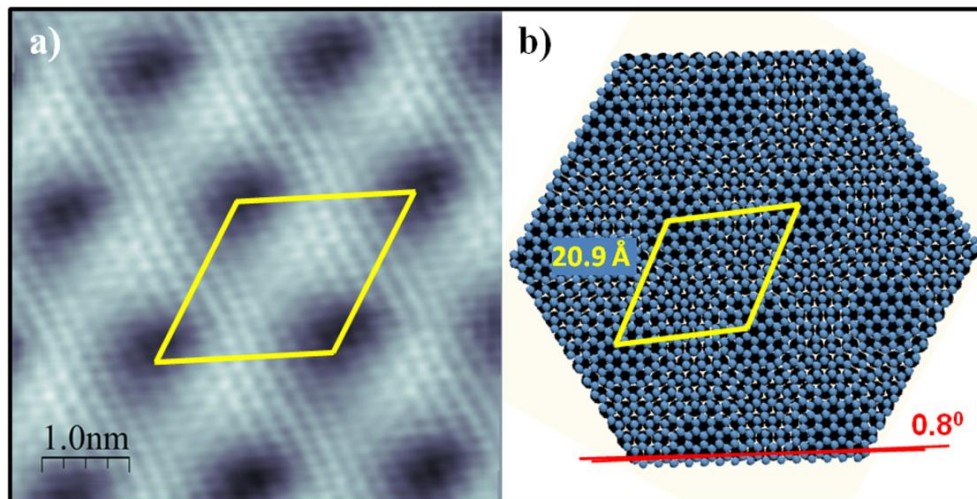


Figura 2.16. a) Imagen de STM obtenida sobre un área de $5.8 \times 5.8 \text{ nm}^2$ de una muestra de grafeno crecido epitaxialmente sobre un sustrato de Pt(111) en la que se muestra un patrón de moiré con superperiodicidad $G/\text{Pt}(111) - (\sqrt{57}x\sqrt{57}) - R6.6^\circ$ con respecto de la superficie de Pt(111). Parámetros de túnel: $V_s = +61 \text{ mV}$, $I_T = 14 \text{ nA}$. b) Representación esquemática de la superestructura observada en a) y que se produce por la superposición de las redes de grafeno (azul) y del Pt(111) (negro) con una orientación relativa de 0.8° .

Es conveniente señalar que los patrones de moiré que se acaban de describir han sido representados mediante estructuras coincidentes. Sin embargo, algunos de ellos podrían corresponder, en realidad, a estructuras incommensuradas, si bien no existen hasta el momento evidencias experimentales que apunten en esta dirección. En la tabla siguiente se resumen los parámetros relacionados con la geometría de los patrones de moiré observados durante nuestros experimentos.

Superestructura (con respecto del Pt(111))	Superestructura (con respecto del grafeno)	P (Å)	φ	α	γ	Strain (%)
$G/\text{Pt}(111) - (\sqrt{3}x\sqrt{3}) - R30^\circ$	$[G/\text{Pt}(111) - (2x2)]_G$	4.8	30	30	0	2.5
$G/\text{Pt}(111) - (\sqrt{7}x\sqrt{7}) - R19.1^\circ$	$[G/\text{Pt}(111) - (3x3)]_G$	7.3	19.1	19.1	0	0.69
$G/\text{Pt}(111) - (\sqrt{13}x\sqrt{13}) - R13.9^\circ$	$[G/\text{Pt}(111) - (4x4)]_G$	10	13.9	13.9	0	-1.5
$G/\text{Pt}(111) - (5x5)$	$[G/\text{Pt}(111) - (\sqrt{31}x\sqrt{31}) - R9^\circ]_G$	13.9	8.9	0	8.9	-1.1
$G/\text{Pt}(111) - (\sqrt{39}x\sqrt{39}) - R16.1^\circ$	$[G/\text{Pt}(111) - (7x7) - R21.8^\circ]_G$	17.3	5.7	16.1	21.8	-0.45
$G/\text{Pt}(111) - (4\sqrt{3}x4\sqrt{3}) - R30^\circ$	$[G/\text{Pt}(111) - (\sqrt{61}x\sqrt{61}) - R26.3^\circ]_G$	19.2	3.7	30	26.3	0.12
$G/\text{Pt}(111) - (2\sqrt{13}x2\sqrt{13}) - R13.9^\circ$	$[G/\text{Pt}(111) - (\sqrt{67}x\sqrt{67}) - R12.2^\circ]_G$	20	1.7	13.9	12.2	0.81
$G/\text{Pt}(111) - (\sqrt{57}x\sqrt{57}) - R6.6^\circ$	$[G/\text{Pt}(111) - (\sqrt{73}x\sqrt{73}) - R5.8^\circ]_G$	20.9	0.8	6.6	5.8	2

Tabla 2.1. Tabla resumen de los diferentes parámetros geométricos de los patrones de moiré del sistema grafeno/Pt(111) encontrados durante nuestros experimentos. P representa la periodicidad de la superestructura, φ el ángulo de la capa de grafeno con respecto de la red del Pt(111), α es el ángulo entre la superestructura y la red del Pt(111) y γ es el ángulo que forma la superestructura con la red del grafeno. El signo negativo en los valores de la deformación (strain) significa que la red del grafeno se estira.

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

Resulta de especial importancia finalizar nuestra discusión acerca de los diferentes dominios rotacionales señalando que con anterioridad a nuestros primeros experimentos [N'Diaye'09] solamente existía un trabajo previo de crecimiento de monocapas de grafeno sobre superficies de Pt(111) mediante CVD de muy baja presión in situ en UHV [Lang'75]. Dado que en ese caso la caracterización de la superficie fue realizada mediante LEED, nuestras medidas experimentales han proporcionado por primera vez la caracterización a la escala atómica mediante STM de la superficie de grafeno crecido sobre sustratos de Pt(111) por CVD en ultra-alto-vacío. Por otra parte, los patrones de moiré que hemos observado coinciden tanto con algunos de los que se han observado también mediante CVD en UHV [M. Gao'11] como con algunos de los observados a partir del crecimiento mediante técnicas diferentes [Enachescu'99, Sasaki'00, Fujita'05, Sutter'09, Merino'11]. Además, todos los patrones de moiré que hemos encontrado en nuestros experimentos son también consistentes con algunas de las superestructuras estables predichas por el modelo desarrollado por el grupo del Dr. José Ángel Martín Gago. Según se ha comentado en el apartado de introducción de la sección este modelo fue construido en base al estrés existente entre la capa de grafeno y la superficie metálica [Merino'11]. Por último, conviene señalar que en trabajos realizados por el mismo grupo en los que el crecimiento de grafeno ha sido realizado mediante descomposición térmica de moléculas aromáticas como $C_{60}H_{30}$ y C_{60} , la formación de la superestructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-R30^\circ$ se atribuye a una reconstrucción en la superficie de Pt(111) [Otero'10]. Según estos autores, sobre esta reconstrucción, consistente en una red ordenada de vacantes atómicas, la capa de grafeno es adsorbida mediante la formación de enlaces covalentes, en claro contraste con medidas de fotoemisión llevadas a cabo sobre otros patrones de moiré [Sutter'09]. Asimismo, estos autores comentan también que la presencia de este patrón de moiré se ve favorecida por la descomposición a baja temperatura (900-1000 K) de grandes moléculas aromáticas como $C_{60}H_{30}$ y C_{60} con respecto a la descomposición de etileno a altas temperaturas. Por otra parte, para el crecimiento de grafeno por descomposición de etileno, tanto adsorbido sobre la superficie de Pt(111) seguida de un posterior calentamiento [Land'92b] como por CVD en UHV [Gao'11], se ha encontrado que la temperatura juega un importante papel a la hora de favorecer la presencia de determinados patrones de moiré. Todo esto parece sugerir que independientemente de la técnica empleada en el crecimiento de grafeno, así como del precursor empleado, se forman siempre las mismas superestructuras aunque puede haber diferencias en la abundancia relativa de las mismas.

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

2.3. Grafeno/Ir(111)

2.3.1. Introducción.

La monocapa de grafeno crecido epitaxialmente sobre sustratos de Ir(111) presenta ciertas diferencias con respecto del sistema grafeno/Pt(111). Una de ellas reside en el hecho de que aunque también se han observado diferentes patrones de moiré, uno de ellos es mucho más predominante que el resto. La superestructura asociada a dicho patrón de moiré es incommensurada y se forma cuando la capa de grafeno se encuentra alineada con el sustrato de Ir(111) [Coraux'08, N'Diaye'08, Busse'11]. Según puede apreciarse en la Figura 2.17, en este patrón de moiré se pueden distinguir tres zonas diferentes dependiendo de la disposición de los átomos de carbono con respecto de los átomos de Ir del sustrato. Así, en el punto central de una de las zonas conocida como *atop* hay un átomo de Ir justo debajo del centro de un anillo hexagonal de átomos de carbono. Por el contrario, en la parte central de otra de las zonas, denominada fcc, un átomo de carbono se sitúa sobre un átomo de Ir quedando sus tres primeros vecinos en posiciones *hollow* de tipo fcc. Asimismo, los segundos vecinos del átomo de carbono en la parte central comienzan a alejarse de las posiciones *atop* con respecto de átomos del sustrato de Ir(111). Por último, la otra zona denominada hcp presenta en su centro un átomo de carbono centrado sobre uno de Ir quedando sus tres primeros vecinos sobre una posición *hollow* hcp. En cambio, los seis segundos vecinos ya se encuentran ligeramente desplazados de posiciones *atop*. Por último, es conveniente observar que las posiciones *hollow* fcc y hcp de la superficie de Ir(111) solamente se diferencian en el apilamiento de la segunda capa atómica del cristal de Ir.

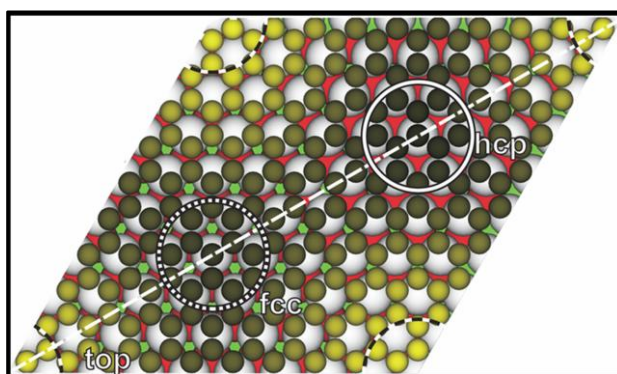


Figura 2.17. Modelo esquemático de la superestructura asociada al patrón de moiré que se origina cuando las redes del grafeno y del Ir(111) se encuentran alineadas entre sí. Figura extraída de [Busse'11].

Por otra parte, según hemos señalado, para este sistema han sido observados también otros patrones de moiré en los que la red atómica del grafeno se encuentra rotada con respecto de la red de la superficie de Ir(111) [Loginova'09, N'Diaye'09, van Gastel'09, Hattab'11]. En

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

este punto, es importante señalar que para poder sacar el máximo partido de las extraordinarias propiedades del grafeno en futuras aplicaciones es importante que éste presente el menor número de defectos posible. Tales defectos incluyen el desorden rotacional inducido por la presencia de los distintos patrones de moiré. En este sistema la existencia de una orientación de la capa de grafeno con respecto del sustrato de Ir(111) preferente sobre las demás ha hecho posible el desarrollo de métodos de crecimiento destinados a evitar la presencia de los moirés minoritarios. Algunos de estos métodos se comentan a continuación.

A través de medidas de LEEM se ha observado que, durante el proceso de crecimiento, inicialmente se forman núcleos de grafeno en los cuales la red está alineada con la del sustrato de Ir(111). Más tarde, en los bordes de dichas islas comienzan a crecer regiones de grafeno con la red rotada con respecto de la red de la superficie de Ir(111). Estas regiones crecen sustancialmente más rápido que las del grafeno alineado. Del mismo modo se ha observado que se pueden eliminar de la muestra de un modo más rápido mediante el calentamiento de ésta en una atmósfera de oxígeno [van Gastel'09]. Por lo tanto, mediante ciclos de crecimiento de grafeno por CVD seguidos de un posterior calentamiento en una atmósfera de O₂ es posible crecer una capa con un 99% de grafeno alineado en regiones del orden del milímetro. Asimismo, se ha observado también que la nucleación de los moirés rotados tiene lugar preferentemente en los bordes de las islas con moiré alineado que presentan una forma irregular. De este modo otra forma de conseguir una capa de grafeno que presente solamente el moiré alineado consiste en la pre-adsorción de etileno sobre la superficie de Ir(111) a temperatura ambiente seguida de un calentamiento a altas temperaturas. De este modo se forman islas más o menos pequeñas del moiré alineado con bordes regulares. Un posterior crecimiento de grafeno por CVD da lugar a una superficie de grafeno prácticamente compuesta solo por el moiré alineado [van Gastel'09]. Por otra parte, según se ha demostrado, la temperatura de crecimiento es también un parámetro de gran importancia en el crecimiento de grafeno mediante CVD [Hattab'11]. Así, para temperaturas inferiores a 1200 K la capa de grafeno resultante se caracteriza por tener un elevado desorden. Para temperaturas entre 1460 K y 1255 K además de regiones con el moiré alineado con el sustrato se han encontrado gran número de dominios aleatoriamente orientados. Por el contrario, para temperaturas superiores a 1500 K solamente se encuentra el moiré alineado.

Otro aspecto importante de la monocapa de grafeno crecido epitaxialmente sobre sustratos de Ir(111) reside en la altura a la que se sitúa la capa de grafeno con respecto de la superficie de Ir(111). Esta altura ha sido estimada a partir de cálculos DFT que incluyen interacciones de van der Waals realizados para la superestructura predominante, esto es, para aquélla en las que las redes del grafeno y del sustrato se encuentran alineadas. Estos cálculos

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

sugieren que la capa de grafeno está situada con respecto de la superficie de Ir(111) a una distancia promedio de 3.41 Å [Busse'11]. Más concretamente, según dichos cálculos, la altura máxima se encuentra en la zona *atop* justo en la posición donde el centro del hexágono de átomos de carbono se sitúa sobre un átomo de Ir y su valor viene dado por 3.62 Å. Del mismo modo, la menor distancia entre el grafeno y la superficie de Ir(111) se encuentra en el centro de la región hcp y es de 3.27 Å. Este valor es ligeramente menor que la distancia de 3.29 Å obtenida en la zona central de la región fcc. Por tanto, la corrugación obtenida mediante estos cálculos DFT es de 0.35 Å. Esta corrugación se encuentra en excelente acuerdo con medidas realizadas mediante AFM en modo no contacto (non-contact AFM) [Sun'11].

Las diferencias con el sistema grafeno/Pt(111) no solo se limitan a aspectos geométricos sino que éstas se encuentran presentes también en su estructura electrónica. En particular, medidas de ARPES (del inglés, Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy) muestran que la estructura de bandas presenta dispersión lineal con la posición del punto de Dirac en 0.10 ± 0.02 eV con respecto del nivel de Fermi [Pletikoscic'09, Pletikoscic'10, Rusponi'10, Kralj'11], tal y como se observa en la Figura 2.18. De este modo, al igual que en el caso del grafeno/Pt(111), podemos hablar de una débil interacción grafeno-metal. Sin embargo, en el caso del grafeno/Ir(111) se ha observado la presencia de réplicas de conos de Dirac generadas en los vértices de la primera zona de Brillouin relacionada con la periodicidad del moiré alineado. Asimismo, en los puntos donde estas réplicas cruzan con las bandas originales del grafeno, es decir justo en la frontera de la zona de Brillouin asociada a la periodicidad del moiré, se ha observado la apertura de unos minigaps de 0.1 - 0.2 eV [Pletikoscic'09]. Estos minigaps fueron atribuidos a un potencial periódico creado por el moiré del grafeno. Posteriormente medidas más precisas confirmaron la existencia de estos minigaps de $E_g = 240 \pm 40$ meV al tiempo que revelaron la existencia de un gap mayor o igual que 70 meV en la estructura de bandas del grafeno alrededor del nivel de Fermi [Rusponi'10].

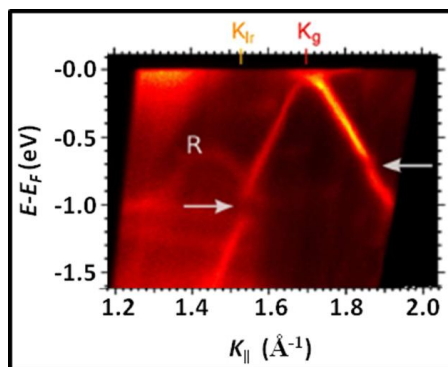


Figura 2.18. Espectro obtenido mediante ARPES de una muestra de grafeno/Ir(111). Los puntos K de la primera zona de Brillouin del Ir(111) y del grafeno han sido denotados por K_{Ir} y K_g respectivamente. Las flechas indican la posición de los minigaps. Podemos observar también una réplica denotada por la letra R. Este espectro está extraído de [Pletikoscic'09].

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

Finalmente, es interesante señalar que los cálculos teóricos mediante DFT que incluyen interacciones de van de Waals anteriormente citados han arrojado algo más de luz acerca de la interacción del grafeno con el sustrato de Ir(111) [Busse'11]. De un modo más concreto, se ha encontrado que la transferencia de carga del grafeno al metal ocurre en las regiones fcc y hcp del moiré. En particular, se ha observado que en estas regiones el átomo de carbono situado justo sobre un átomo de Ir forma un enlace covalente muy débil acumulándose carga entre ambos átomos. Según se desprende de estos cálculos, dicha carga proviene de los átomos de carbono vecinos al átomo que forma el débil enlace covalente con un átomo de Ir lo que provoca que la capa de grafeno quede ligeramente dopada tipo n.

2.3.2. Substrato de Ir(111).

En la presente tesis doctoral, la preparación del sustrato de Ir(111) previa al crecimiento de grafeno consistió en 120 minutos de bombardeo mientras se mantenía la muestra a altas temperaturas. De un modo más preciso, el bombardeo fue realizado con una energía de los iones de Ar^+ de 1 kV y una corriente de iones de 2 μA mientras se mantenía el sustrato de Ir(111) a una temperatura de unos 850 °C. Una vez finalizado el bombardeo, el calentamiento de la muestra a 850 °C continuó durante 10 min más. Durante las primeras preparaciones de la superficie de Ir(111) fue necesario realizar calentamientos a 850 °C en presencia de una presión parcial de 1×10^{-6} Torr de O_2 . Al igual que en el caso del sustrato de Pt(111), la temperatura de la muestra se midió también con un pirómetro digital de infrarrojos, aunque seleccionando esta vez una emisividad de 0.1. Tal y como se observa en la Figura 2.19, esta preparación proporciona muestras de Ir(111) con terrazas amplias y libres de impurezas.

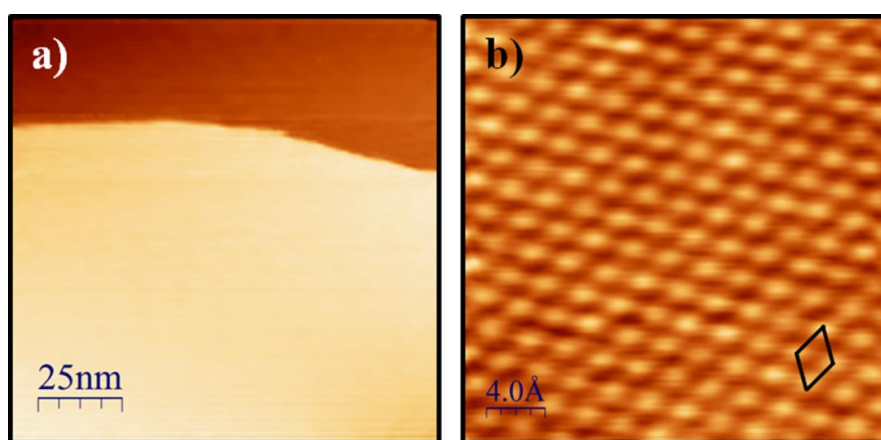


Figura 2.19. a) Imagen de STM adquirida sobre un área de $120 \times 120 \text{ nm}^2$ de una superficie de Ir(111) preparada según se detalla en el manuscrito. Parámetros de túnel: $V_s = -0.1 \text{ V}$, $I_T = 1.0 \text{ nA}$. b) Imagen de STM con resolución atómica de un área de $2.9 \times 2.9 \text{ nm}^2$ de una superficie de Ir(111). Parámetros de túnel: $V_s = -16 \text{ mV}$, $I_T = 8.1 \text{ nA}$.

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

2.3.3. Modos de crecimiento.

El crecimiento de grafeno sobre superficies de Ir(111) ha sido realizado durante el transcurso de esta tesis mediante la técnica de CVD llevada a cabo en condiciones de UHV. De este modo, mediante la exposición del metal a 1000 °C a una atmósfera de etileno con una presión parcial de 2×10^{-7} Torr durante un minuto hemos obtenido muestras de grafeno/Ir(111) de alta calidad con recubrimientos cercanos a la monocapa. En la Figura 2.20 podemos ver una imagen de STM adquirida sobre una superficie de grafeno/Ir(111) preparada de este modo.

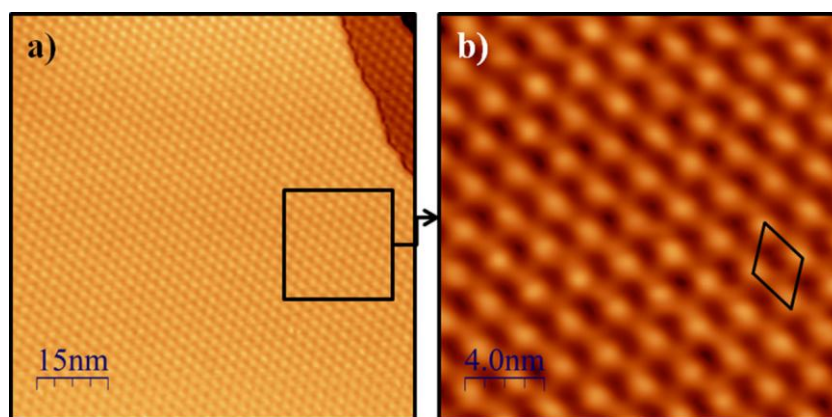


Figura 2.20. Imagen de STM adquirida sobre un área de $81 \times 81 \text{ nm}^2$ de una muestra de grafeno crecido epitaxialmente sobre una superficie de Ir(111) mediante CVD en UHV. Parámetros de túnel: $V_s = +0.2 \text{ V}$, $I_T = 6.8 \text{ nA}$. **b)** Ampliación del área de $81 \times 81 \text{ nm}^2$ señalada en la imagen de la Figura 2.20a.

2.3.4. Estructura geométrica.

Según hemos comentado en el apartado de introducción de esta sección, al igual que ocurría en el sistema grafeno/Pt(111), la monocapa de grafeno puede adoptar diferentes orientaciones con respecto de la red del sustrato de Ir(111) aunque en este caso una de ellas predomina sobre las demás. Esto puede observarse en los patrones de LEED mostrados en la Figura 2.21 en los que se aprecia la existencia de puntos correspondientes a la periodicidad típica del grafeno de 2.46 \AA que se encuentran alineados con el sustrato de Ir(111). Sin embargo, a pesar de que esta orientación predomina sobre las demás, en 2.21b y c también se observan arcos que presentan la periodicidad del grafeno centrados en orientaciones que se encuentran rotadas con respecto de éste. En este punto conviene recordar que conforme se comentó en la introducción de esta sección, las fases rotadas comienzan a formarse después que la fase alineada. En consistencia con ello hemos observado durante nuestros experimentos que el patrón de LEED de la Figura 2.21a predomina para recubrimientos de grafeno relativamente bajos mientras que los otros dos comienzan a aparecer según nos acercamos al recubrimiento de una monocapa de grafeno.

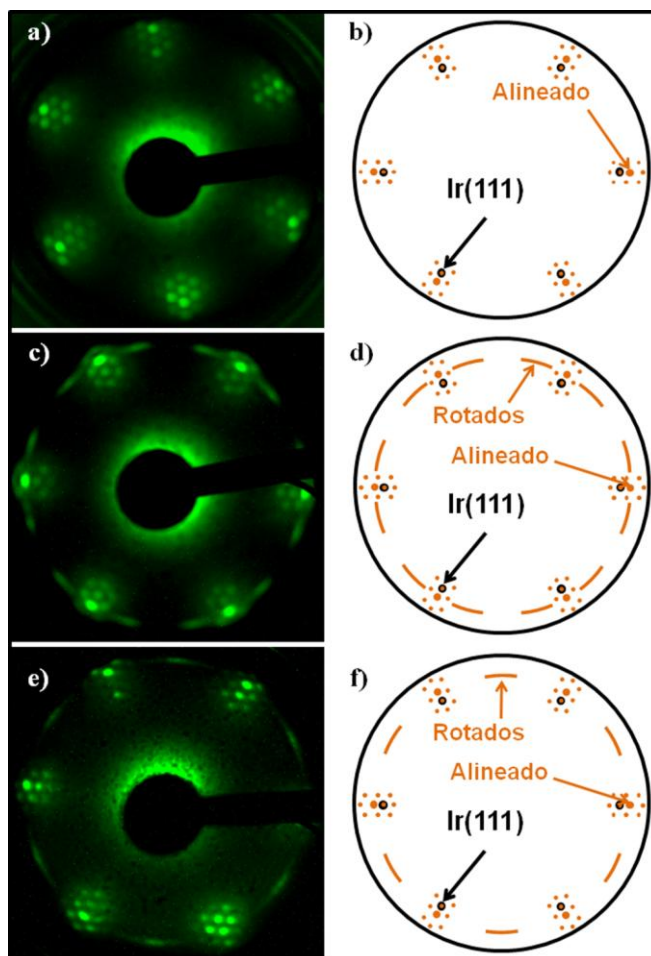


Figura 2.21. Patrones de LEED adquiridos con una energía del haz de electrones de 62 eV sobre muestras de grafeno/Ir(111). **a)** se observan los puntos del grafeno alineados con los del Ir(111) y alrededor de cada uno de ellos hay seis puntos satélite asociados a la periodicidad del moiré. **b)** Además de los puntos del Ir(111), los del grafeno y, los seis puntos satélite alrededor de cada uno, también se observan unos arcos con la periodicidad del grafeno. **c)** De nuevo se observan los puntos del Ir(111) los del grafeno y sus puntos satélite al tiempo que se aprecian unos arcos centrados en direcciones de 30° con respecto de los puntos del Ir(111).

A continuación, se describen las superestructuras de los patrones de moiré que hemos observado en el transcurso de nuestros experimentos.

- **G/Ir(111)-(9x9)** o **[G/Ir(111)-(10x10)]_G**: Según hemos comentado en la introducción de la presente sección, se ha observado experimentalmente que esta superestructura es, en realidad, inconmensurada y con periodicidad G/Ir(111)-(9.32 ± 0.15 x 9.32 ± 0.15) con respecto del sustrato de Ir(111) [Coraux'08, N'Diaye'08]. En ella las redes del grafeno y del Ir(111) se encuentran alineadas entre sí, así como también con la propia superestructura resultante. Por simplicidad en la Figura 2.22 hemos representado esta superestructura mediante una estructura coincidente con celda unidad G/Ir(111)-(9x9) con respecto del sustrato de Ir(111). En esta estructura coincidente la red del grafeno estaría contraída de modo que la longitud de la superestructura se reduciría un 0.68 % con respecto del valor que tendría en una capa de grafeno ideal con parámetro de red 2.46 Å.

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

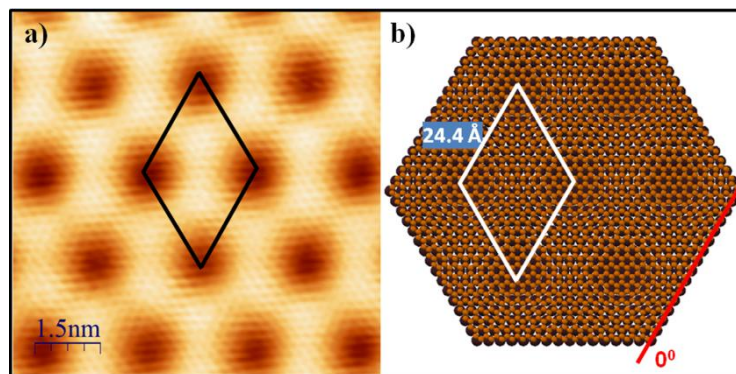


Figura 2.22. **a)** Imagen de STM adquirida sobre un área de $8.4 \times 8.4 \text{ nm}^2$ de una muestra de grafeno/Ir(111) que presenta el patrón de moiré asociado a la superperiodicidad G/Ir(111)- $(9.32 \pm 0.15 \times 9.32 \pm 0.15)$. Parámetros de túnel: $V_s = +115 \text{ mV}$, $I_T = 3.6 \text{ nA}$. **b)** Representación esquemática de la superestructura del patrón de moiré observado en a) mediante la estructura coincidente con periodicidad G/Ir(111)- (9×9) con respecto del sustrato de Ir(111) en que las redes del grafeno (marrón) y del Ir(111) (negro) están alineadas entre sí.

- **G/Ir(111)- $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ - $R13.9^\circ$ o $[G/Ir(111)-(4 \times 4)]_G$:** Esta superestructura con una periodicidad de 9.8 Å se produce cuando las redes del grafeno y del Ir(111) están rotadas entre sí un ángulo de 13.9° . Asimismo, la superestructura está rotada con respecto del sustrato de Ir un ángulo de 13.9° de modo que está alineada con respecto de la red del grafeno coincidiendo con ésta cada cuatro distancias atómicas. Para que esta superestructura sea coincidente, la red del grafeno debe contraerse de modo que la longitud total de la misma se reduzca un 0.5% de la longitud que tendría si la capa de grafeno conservase el parámetro de red de 2.46 Å .

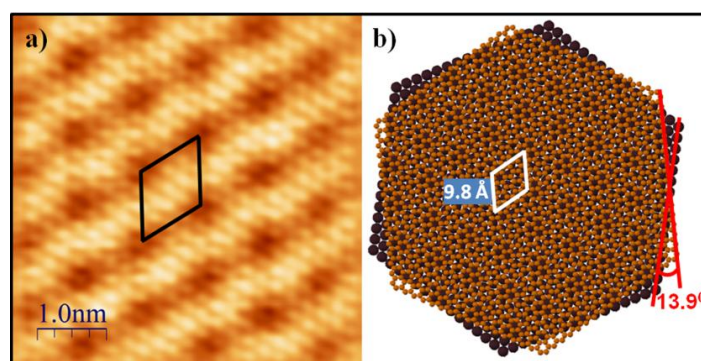


Figura 2.23. **a)** Imagen de STM adquirida sobre un área de $5 \times 5 \text{ nm}^2$ de una superficie de grafeno/Ir(111) que presenta el patrón de moiré cuya superperiodicidad es G/Ir(111)- $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ - $R13.9^\circ$. Parámetros de túnel: $V_s = +0.58 \text{ V}$, $I_T = 1.8 \text{ nA}$. **b)** Modelo esquemático en el que se representa la superestructura del patrón de moiré de la Figura 2.23a en el que la red del grafeno (marrón) está rotada 13.9° con respecto de la del Ir(111) (negro).

- **G/Ir(111)- (11×11) o $[G/Ir(111)-(7\sqrt{3} \times 7\sqrt{3})$ - $R30^\circ$] $_G$:** Esta superestructura se forma debido a una rotación entre las redes del grafeno y del Ir(111) de 30° . La superestructura tiene una periodicidad de 29.9 Å y está alineada con respecto del sustrato de Ir(111) y rotada 30°

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

con respecto de la red del grafeno. La coincidencia de ambas redes bajo tales condiciones conllevaría un estiramiento de la red del grafeno de modo que la longitud de la superestructura aumente el 0.1% con respecto de la situación ideal en que no presentase estrés debido a la presencia de la superficie metálica.

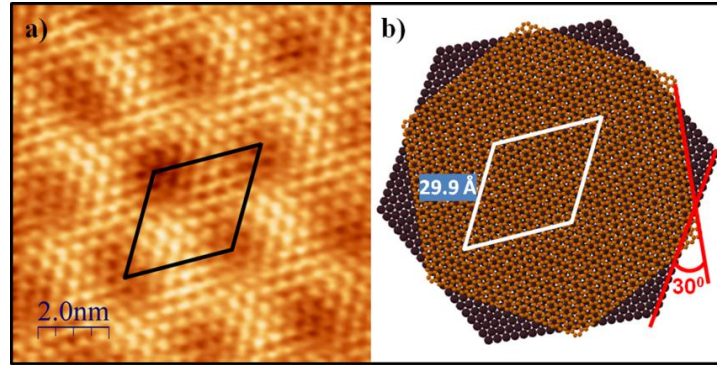


Figura 2.24. a) Imagen de STM adquirida sobre un área de $10 \times 10 \text{ nm}^2$ de una superficie de grafeno crecido sobre un sustrato de Ir(111) que presenta un patrón de moiré cuya celda unidad es $G/\text{Ir}(111)-(11 \times 11)$. Parámetros de túnel: $V_s = +37 \text{ mV}$, $I_T = 8.4 \text{ nA}$. b) Representación esquemática de la superestructura relacionada con el patrón de moiré que se observa en la imagen de STM de la Figura 2.24a. En ella la red del grafeno (marrón) y la del Ir(111) (negro) están rotadas entre sí un ángulo de 30° .

- $G/\text{Ir}(111)-(\sqrt{129} \times \sqrt{129})-R22.4^\circ$ o $[G/\text{Ir}(111)-(\sqrt{157} \times \sqrt{157})-R4^\circ]_G$: Consiste en una superestructura con una periodicidad de 30.8 \AA que está rotada 22.4° con respecto de la red del Ir(111) y aproximadamente 4° con respecto de la red del grafeno. Esta superestructura se forma cuando la red del grafeno está rotada 18.4° con respecto de la del Ir. Asimismo, para que la estructura sea coincidente, la red del grafeno debe estirarse de modo que la longitud total de la superestructura aumente un 0.04% con respecto de la longitud que presentaría la misma de tratarse de una capa de grafeno ideal, es decir, con un parámetro de red de 2.46 \AA .

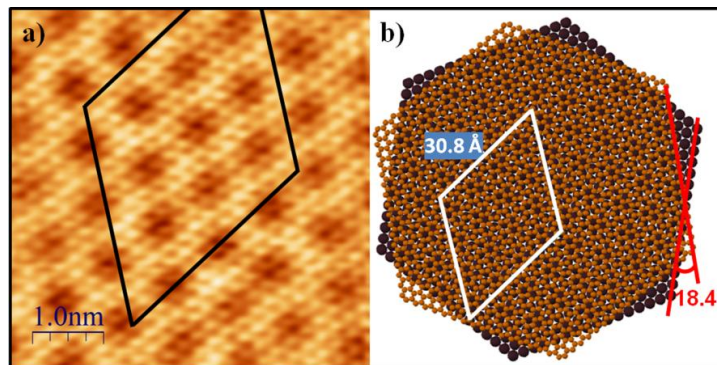


Figura 2.25. a) Imagen de STM adquirida sobre un área de $5 \times 5 \text{ nm}^2$ de una superficie de grafeno crecida sobre un sustrato de Ir(111) donde se observa el patrón de moiré con superperiodicidad $G/\text{Ir}(111)-(\sqrt{129} \times \sqrt{129})-R22.4^\circ$ con respecto del sustrato de Ir(111). Parámetros de túnel: $V_s = +71 \text{ mV}$, $I_T = 1.1 \text{ nA}$. b) Modelo esquemático de la superestructura asociada al patrón moiré presente en la Figura 2.25a donde las redes del grafeno (marrón) y la del Ir(111) (negro) están superpuestas con un ángulo entre ambas de 18.4° .

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

Finalmente, es especialmente relevante indicar que a pesar de que la superestructura predominante ha sido ampliamente estudiada, existen muchos menos trabajos realizados para las demás. De hecho, aunque la estructura de las fases rotadas había sido previamente deducida mediante medidas de LEED [Loginova'09], con anterioridad a nuestros experimentos solamente existían imágenes de STM para aquella en la que las redes de grafeno e Ir(111) se encuentran rotadas 30° . Por otra parte, es conveniente mencionar que al igual que ocurre con la fase alineada, los tres patrones de moiré de las fases rotadas podrían corresponder también con estructuras incommensuradas. Sin embargo, del mismo modo que en las superestructuras descritas para el caso del grafeno/Pt(111) no existen evidencias experimentales acerca de ello. Por esta razón, las hemos representado por las estructuras coincidentes propuestas por Loginova *et al.* [Loginova'09] que además se encuentran en buen acuerdo con nuestras observaciones experimentales mediante imágenes de STM. En la siguiente tabla resumimos los parámetros relacionados con la geometría de las superestructuras correspondientes a los patrones de moiré que acabamos de describir para el sistema grafeno/Ir(111).

Superestructura (con respecto del Ir(111))	Superestructura (con respecto del grafeno)	P (Å)	φ	α	γ	Strain (%)
G/Ir(111)-(9x9)*	[G/Ir(111)-(10x10)] _G *	24.4*	0*	0*	0*	0.68*
G/Ir(111)- $(\sqrt{13}x\sqrt{13})-R13.9^\circ$	[G/Ir(111)-(4x4)] _G	9.8	13.9	13.9	0	0.50
G/Ir(111)-(11x11)	[G/Ir(111)- $(7\sqrt{3}x7\sqrt{3})-R30^\circ$] _G	29.9	30	0	30	-0.10
G/Ir(111)- $(\sqrt{129}x\sqrt{129})-R22.4^\circ$	[G/Ir(111)- $(\sqrt{157}x\sqrt{157})-R4^\circ$] _G	30.8	18.4	22.4	4	-0.04

Tabla 2.2. Tabla resumen de los diferentes parámetros geométricos de los patrones de moiré que se acaban de describir. P representa la periodicidad de la superestructura, φ el ángulo de la capa de grafeno con respecto de la red del Ir(111), α es el ángulo entre la superestructura y la red de Ir(111) y γ es el ángulo que forma la superestructura con la red del grafeno. El signo negativo en los valores de la deformación (*strain*) significa que la red del grafeno se estira. El asterisco indica que esos parámetros están definidos para la estructura coincidente y no para la estructura incommensurada con periodicidad G/Ir(111)-(9.32 ± 0.15 x 9.32 ± 0.15) con respecto del sustrato de Ir(111) observada experimentalmente [Coraux'08, N'Diaye'08].

2.4. Estudio de defectos en grafeno/Pt(111) y grafeno/Ir(111).

Tal y como hemos visto, el grafeno presenta interesantes propiedades que le convierten en un buen candidato para complementar o reemplazar la actual tecnología basada en el silicio. Sin embargo, tales propiedades podrían verse afectadas por la presencia de defectos. Además, en el caso del grafeno crecido epitaxialmente sobre metales, la interacción de los defectos con el propio metal juega un importante papel en la modificación de la estructura

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

electrónica del grafeno. Esto ha sido estudiado muy recientemente para el caso particular de defectos puntuales consistentes en vacantes generadas por bombardeo de iones de Ar^+ [Ugeda'11a, Ugeda'11b]. En una lámina de grafeno ideal la presencia de dichos defectos se traduce en la aparición de un estado localizado que podría dar lugar a un momento magnético. La presencia de este estado localizado ha sido observada experimentalmente para el caso de superficies de grafito donde la interacción entre las distintas capas de grafeno es muy débil [Ugeda'10, Ugeda'11a]. En cambio, en el caso de la monocapa de grafeno sobre Pt(111) las vacantes aumentan la reactividad del grafeno de manera que se produce una interacción localmente fuerte entre átomos de carbono y átomos de Pt a través de la formación de enlaces químicos. Esto trae como resultado la desaparición del momento magnético que se tendría en el caso de un grafeno ideal [Ugeda'11a, Ugeda'11b].

2.4.1. Formación de pliegues en la capa de grafeno.

En la presente tesis doctoral se han estudiado en detalle ciertos defectos extendidos formados de un modo natural durante el crecimiento epitaxial de grafeno a altas temperaturas sobre metales [Loginova'09, N'Diaye'09, Sutter'09]. Este estudio se ha llevado a cabo en colaboración con los grupos de los Profs. T. Michely (Universidad de Colonia), B. Poelsema (Universidad de Twente) y F. J. M. zu Heringdorf (Universidad de Duisburg-Essen). En él se han combinado experimentos de STM con medidas de LEEM (del inglés, Low Energy Electron Microscopy) y de LEED sobre superficies de grafeno/Pt(111) (STM) y superficies de grafeno/Ir(111) (LEEM, LEED) [N'Diaye'09]. Los defectos estudiados presentan un aspecto tubular y se ramifican extendiéndose por toda la superficie tal y como se observa en la imagen de STM mostrada en la Figura 2.26 adquirida sobre un área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de una monocapa de grafeno crecida epitaxialmente sobre una superficie de Pt(111).

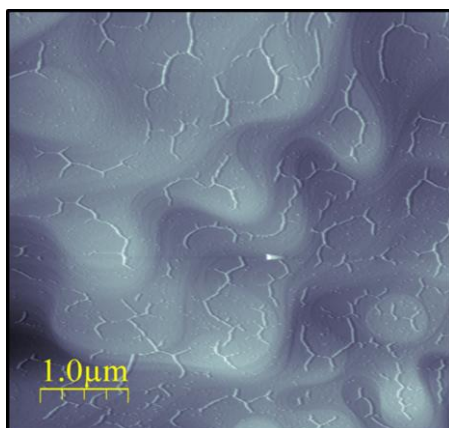


Figura 2.26. Imagen de STM adquirida sobre un área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de una superficie de grafeno crecida mediante CVD en UHV sobre un sustrato de Pt(111). En ella se aprecia la presencia de defectos de carácter lineal extendidos por toda la superficie. Parámetros de túnel: $V_s = +0.5 \text{ V}$, $I_T = 0.1 \text{ nA}$.

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

Por otra parte, tal y como se observa en la Figura 2.27, algunos de estos defectos presentan un aspecto cónico y, además, producen una distorsión en la capa de grafeno. Esta distorsión se observa claramente en la Figura 2.27 ya que el patrón de moiré en la parte superior de la imagen se encuentra rotado con respecto de la parte inferior.

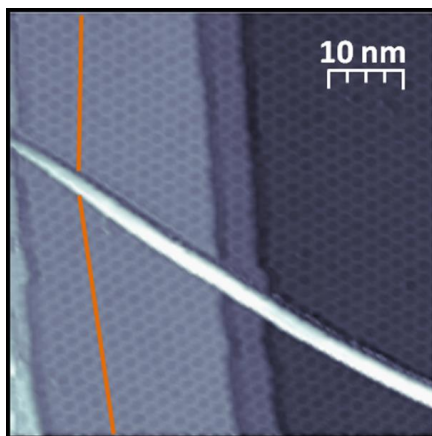


Figura 2.27. Imagen de STM donde se observa uno de los defectos lineales que presentan forma cónica. Las líneas de color naranja sirven como guía para observar con mayor claridad la distorsión que produce el defecto lineal en el moiré del grafeno. Parámetros de túnel: $V_s = +1.2$ V, $I_T = 0.3$ nA.

Asimismo, en imágenes de alta resolución obtenidas mediante STM, como la que se muestra en la Figura 2.28, se puede observar cómo la red del grafeno continúa a través de dichos defectos de forma similar a lo que ocurre en los escalones presentes en el Pt(111) y en el Ir(111) [Coraux'08], en los cuales la lámina de grafeno sigue de forma continua como si de una alfombra se tratase. De este modo, la forma cónica de algunos de estos defectos, la distorsión que producen en la capa de grafeno, así como la continuidad de la red de átomos de grafeno parecen sugerir que dichos defectos son en realidad pliegues de la capa de grafeno.

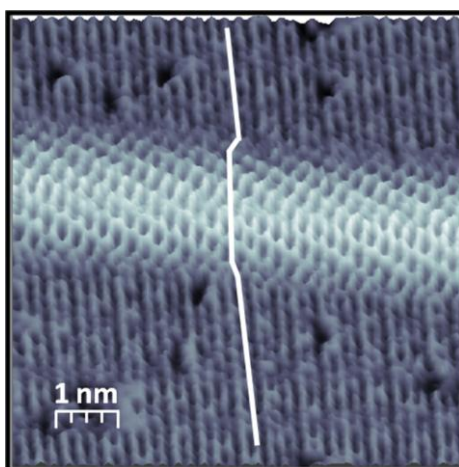


Figura 2.28. Imagen con resolución atómica adquirida sobre un defecto lineal y sus alrededores. La línea blanca sirve como guía para ilustrar que la red de átomos de grafeno sigue de forma continua a través de dicho defecto lineal. Parámetros de túnel: $V_s = +47$ mV, $I_T = 2.2$ nA.

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

Del mismo modo, estos defectos lineales están presentes también en la monocapa de grafeno crecida epitaxialmente sobre sustratos de Ir(111). En la Figura 2.29 se muestra una imagen de STM adquirida sobre un área de una superficie de grafeno/Ir(111) en la que se observa uno de estos defectos.

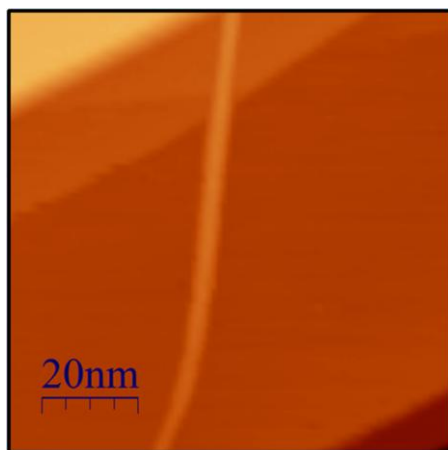


Figura 2.29. Imagen de STM adquirida sobre una región de una superficie de grafeno crecido epitaxialmente sobre un sustrato de Ir(111) en la que se encuentra presente un defecto lineal. Parámetros de túnel: $V_s = +0.51$ V, $I_T = 0.5$ nA. ; tamaño: 90×90 nm².

Los estudios realizados mediante LEEM por los grupos de los Profs. B. Poelsema y F. J. M. zu Heringdorf en la colaboración ya mencionada [N'Diaye'09] han permitido observar *in situ* la formación de dichos pliegues en superficies de Ir(111). Así, es interesante señalar que los pliegues no se encuentran presentes a la temperatura de crecimiento del grafeno sino que se producen en el transcurso del enfriamiento de la muestra hasta temperatura ambiente. Esto puede observarse en la Figura 2.30 donde se muestran tres imágenes de LEEM obtenidas a distintas temperaturas sobre una muestra de grafeno/Ir(111). En ellas se puede apreciar la presencia de dominios que presentan diferente contraste. Mediante medidas de microdifracción se ha podido observar que el más oscuro de ellos corresponde a un dominio donde la red del grafeno se encuentra rotada con respecto del sustrato de Ir(111). La imagen de la Figura 2.30a I ha sido adquirida a una temperatura de 1100 K cercana a la temperatura de 1320 K a la cual se creció la capa de grafeno. Es interesante destacar que no se observan pliegues en ella sino que éstos aparecen durante el proceso de enfriamiento tal y como se observa en la Figura 2.30a II donde se muestra una imagen de LEEM de la misma zona que la de la Figura 2.30a I pero adquirida a 410 K. Un calentamiento posterior de la muestra a temperaturas cercanas a la de crecimiento hace que desaparezcan de nuevo los pliegues según se muestra en la Figura 2.30a III. En la gráfica de la Figura 2.30b se muestra la evolución de la temperatura de la muestra en función del tiempo. Los puntos verdes presentes en ella indican las temperaturas a las que han sido obtenidas las imágenes de LEEM de la figura.

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

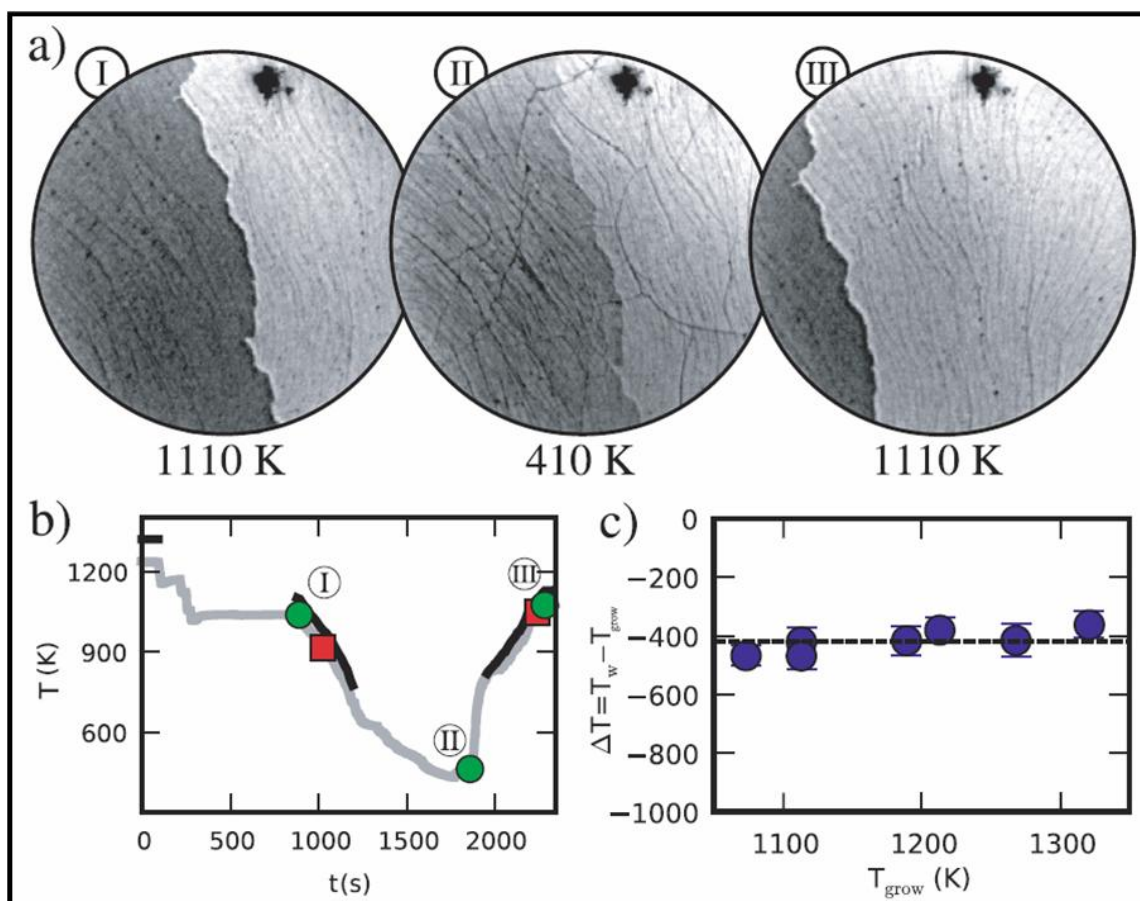


Figura 2.30. a) Imágenes de LEEM con un campo de visión de 10 μm adquiridas con una energía de los electrones de 2.7 eV sobre una superficie de grafeno que cubre por completo un sustrato de Ir(111). En ellas se puede apreciar la existencia de dos dominios que se corresponden con diferentes orientaciones de la red del grafeno con respecto de la red del Ir(111). La capa de grafeno fue crecida a una temperatura de 1320 K. b) Evolución temporal de la temperatura de la muestra en función del tiempo. Los puntos verdes se corresponden con las temperaturas mostradas en las imágenes I, II y III. Los puntos rojos representan el momento en el cual comienzan a aparecer los primeros pliegues durante el enfriamiento y el momento en el cual desaparece el último de ellos como consecuencia de calentar de nuevo la muestra. c) Representación gráfica de la variación de temperatura durante el enfriamiento hasta que aparece el primer pliegue con respecto a la temperatura de crecimiento de la capa de grafeno.

Es conveniente señalar que mientras que el proceso de formación de un pliegue es un proceso que ocurre durante un tiempo inferior al límite de detección de las medidas de LEEM, que está en torno a 1s, su desaparición es un proceso gradual. Asimismo, los pliegues desaparecen a temperaturas ligeramente superiores a las que se forman. A partir de experimentos consistentes en recopilar las temperaturas a las cuales aparecen los primeros pliegues en función de la temperatura de crecimiento de la capa de grafeno se deduce que los pliegues comienzan a aparecer cuando la muestra se enfría 410 ± 40 K con respecto de la temperatura de crecimiento independientemente de cual sea ésta. Esto se observa con mayor claridad en la gráfica de la Figura 2.30c. De este modo, una explicación razonable para la formación de los pliegues podría basarse en la diferencia en los coeficientes de expansión térmica del grafeno y del Ir(111). Considerando una diferencia promedio de los coeficientes

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

de expansión del grafeno y del Ir de 7.15×10^{-6} una diferencia de temperatura provocará un desajuste en expansión. Durante un enfriamiento de 410 K el Ir se comprime un 0.33 % mientras que la capa de grafeno se comprime solamente el 0.03 % [Gray'63, Wimber'76]. El otro 0.3 % restante introduce cierto estrés en la capa de grafeno que podría relajarse dando lugar a la formación de pliegues.

Anteriormente hemos podido observar en el espacio real que la formación de pliegues producía una deformación en la capa de grafeno. Tal deformación podría estar relacionada con la relajación del estrés en la capa de grafeno mediante la formación de los pliegues. Por otra parte, medidas de microdifracción han permitido también observar la presencia de cierta distorsión en el espacio recíproco justo después de que los pliegues hayan comenzado a formarse. La Figura 2.31a muestra un patrón de microdifracción cerca del haz especular a 19.9 eV y resultante de un área de la muestra de 1.4 μm de diámetro. A esta energía solamente tres de los seis puntos del moiré son brillantes. Los vectores de la red recíproca del moiré k_i vienen dados por la diferencia de los vectores de la red recíproca de las redes del grafeno y del iridio. Para pequeños cambios su comportamiento refleja los cambios relativos en la red recíproca de la capa de grafeno amplificado por un factor 10 [N'Diaye'08]. En la Figura 2.31b se muestra la evolución durante el enfriamiento de las longitudes de los vectores k_i con respecto a su valor promedio durante los primeros 25 s en los que ningún cambio apreciable es observado k_i/\bar{k}_i . Después de los primeros 30 s tiene lugar un decrecimiento de $s_1 = (3.6 \pm 0.4) \%$, $s_2 = (2.0 \pm 0.4) \%$ y $s_3 = (1.5 \pm 0.5) \%$, donde $s_i = 1 - k_i/\bar{k}_i$ siendo \bar{k}_i la longitud promedio del vector de la red recíproca del moiré entre 32 y 42 s, es decir después del decrecimiento. Esta disminución puede atribuirse a la formación de pliegues en la capa de grafeno indicando que el grafeno con pliegues está relajado y tiene un parámetro de red mayor ya que los vectores de la red recíproca k_i son más cortos. Es posible observar que los tres vectores k_i se encogen en diferentes cantidades. Esto puede relacionarse con el hecho de que el pliegue es un defecto lineal de manera que es lógico pensar que el estrés se relaje solo en una dirección. De este modo, si se asume, tal y como se muestra en la Figura 2.31c, que anteriormente a la relajación del estrés los tres vectores k_i son iguales y se encuentran rotados 120° es posible estimar la dirección de la relajación del estrés. Con este fin se descompone por conveniencia cada vector k_i en una componente paralela a la dirección de relajación de estrés y otra perpendicular a la misma de manera que solo se verá afectada por la relajación de estrés la primera de ellas. Entonces, si ϕ_i es el ángulo entre el vector de la red k_i y la dirección de relajación de estrés, tendremos que el promedio de la componente de k_i paralela a la dirección de relajación de estrés viene dada por $\bar{k}_{i,\parallel} = \bar{k}_i \cos \phi_i$ mientras que el promedio de la componente perpendicular será $\bar{k}_{i,\perp} = \bar{k}_i \sin \phi_i$. Por tanto, si llamamos $c = \bar{k}'_{i,\parallel}/\bar{k}_{i,\parallel}$ a la

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

compresión en el espacio recíproco debida a la formación del pliegue tendremos que debe satisfacerse que

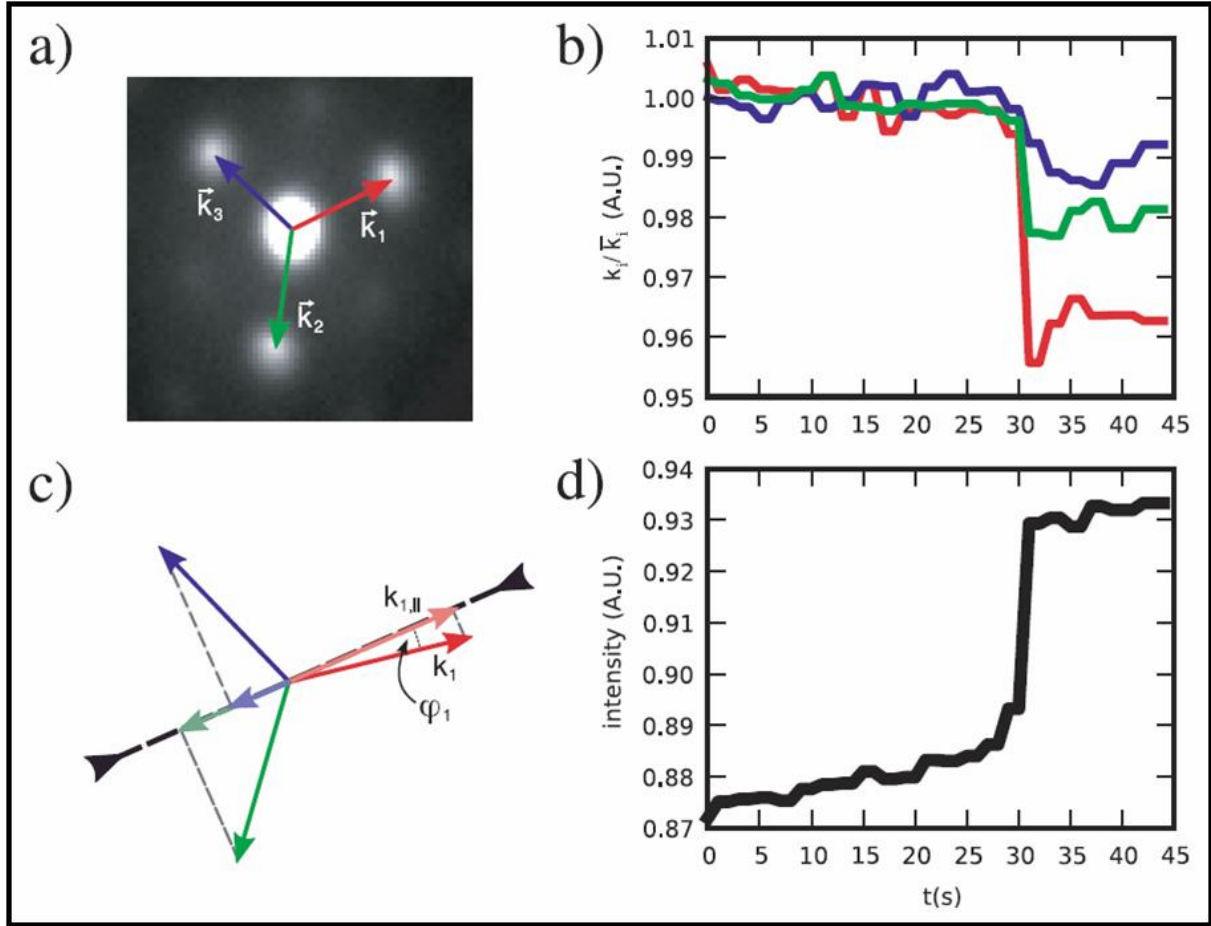


Figura 2.31. **a)** Patrón de microdifracción sobre una muestra de grafeno sobre Ir(111) cerca del haz especular donde se observan los puntos correspondientes al primer orden de difracción. **b)** Evolución durante el enfriamiento de la longitud de cada uno de los vectores de la red recíproca asociados a la periodicidad del patrón de moiré con respecto a su valor promedio antes de que se observen cambios apreciables. **c)** Representación esquemática de la relajación de estrés debido a la formación de los pliegues. **d)** Evolución temporal de la intensidad total del haz especular durante el enfriamiento. Figura extraída de [N'Diaye'09].

$$1 - \left(\frac{\bar{k}'_i}{\bar{k}_i} \right)^2 = (1 - c^2) \cos^2 \phi_i \quad [7]$$

para los tres vectores linealmente independientes de la red recíproca. De este modo, partiendo de los valores de \bar{k}'_i/\bar{k}_i medidos experimentalmente, la resolución numérica de esta ecuación nos da un valor de c del 96 %. Esto corresponde a una relajación de estrés del 0.4 % en la capa de grafeno que se encuentra en razonable acuerdo con el 0.3 % que se había estimado en base a las diferencias entre los coeficientes de dilatación térmica. Del mismo modo, el ángulo

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

entre la dirección de compresión y k_i es aproximadamente $\phi_l = 10^\circ$. Esto implica que el plegamiento se produce aproximadamente perpendicular a las direcciones de empaquetamiento de la capa de grafeno lo cual es consistente con lo que se observa en la Figura 2.28.

Es interesante destacar que paralelamente a la disminución de la longitud de los vectores k_i tiene lugar un aumento abrupto en la intensidad del haz especular, tal y como se observa en la Figura 2.31d. Este cambio en la intensidad del haz especular observado después de la formación de pliegues ha permitido seguir localmente la extensión de la relajación del estrés a través de imágenes de LEEM. En la Figura 2.32a se muestra una imagen de LEEM adquirida sobre una muestra de Ir(111) a 560 K parcialmente recubierta por grafeno que ha sido enfriada lentamente durante una hora desde la temperatura de crecimiento que fue de 1100 K. Podemos observar que durante este enfriamiento, algunos pliegues ya se han formado, especialmente en el lado derecho de la imagen. De un modo más preciso, las imágenes I y II que han sido medidas consecutivamente en un intervalo de 1s capturan el proceso de formación de un pliegue en la zona de grafeno cercana al borde izquierdo de la imagen. En la Figura 2.32a III se muestra la diferencia entre las imágenes I y II. En ella es posible observar cómo de manera simultánea a la formación de los pliegues, la intensidad aumenta en un área relativamente grande alrededor de la zona afectada. En este caso el aumento de la intensidad se extiende a un área de aproximadamente $4 \mu\text{m}^2$. En la Figura 2.32b se muestra el cambio en la intensidad integrado en las zonas indicadas por los recuadros rojo, azul y gris indicados en la Figura 2.32a I. En esta gráfica se puede observar que el cambio en la intensidad tiene lugar a diferentes tiempos, localizaciones y a diferentes extensiones.

Para discutir el origen del aumento de la intensidad se realizaron curvas $I(V)$ del punto (0,0) de patrones de microdifracción adquiridos a temperaturas intermedias donde en algunas zonas los pliegues han comenzado a formarse mientras que grandes áreas de la muestra continúan aún sin pliegues. En la Figura 2.32c se muestra una curva $I(V)$ adquirida en una zona de grafeno con pliegues (línea roja), otra sobre grafeno sin pliegues (línea azul), así como la diferencia entre ambas (línea morada). Es posible observar que la curva diferencia tiene dos máximos los cuales están correlacionados con máximos en la intensidad total resultantes de la interferencia constructiva de ondas electrónicas reflejadas desde el grafeno y la superficie de Ir(111). Como consecuencia de esta interferencia, para una distancia de 3.4 \AA entre el grafeno y el Ir se deberían obtener máximos en 3.2 y 13 eV [Feibelman'08]. De este modo es razonable atribuir los restantes cambios en intensidad a cambios estructurales como, por ejemplo, cambios en el espaciado entre la capa de grafeno y el sustrato de Ir provocados por la relajación de la red del grafeno. No obstante, es evidente que esas relajaciones

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

estructurales podrían también venir acompañadas por cambios en la estructura electrónica del grafeno lo que adicionalmente podría afectar a la curva I(V).

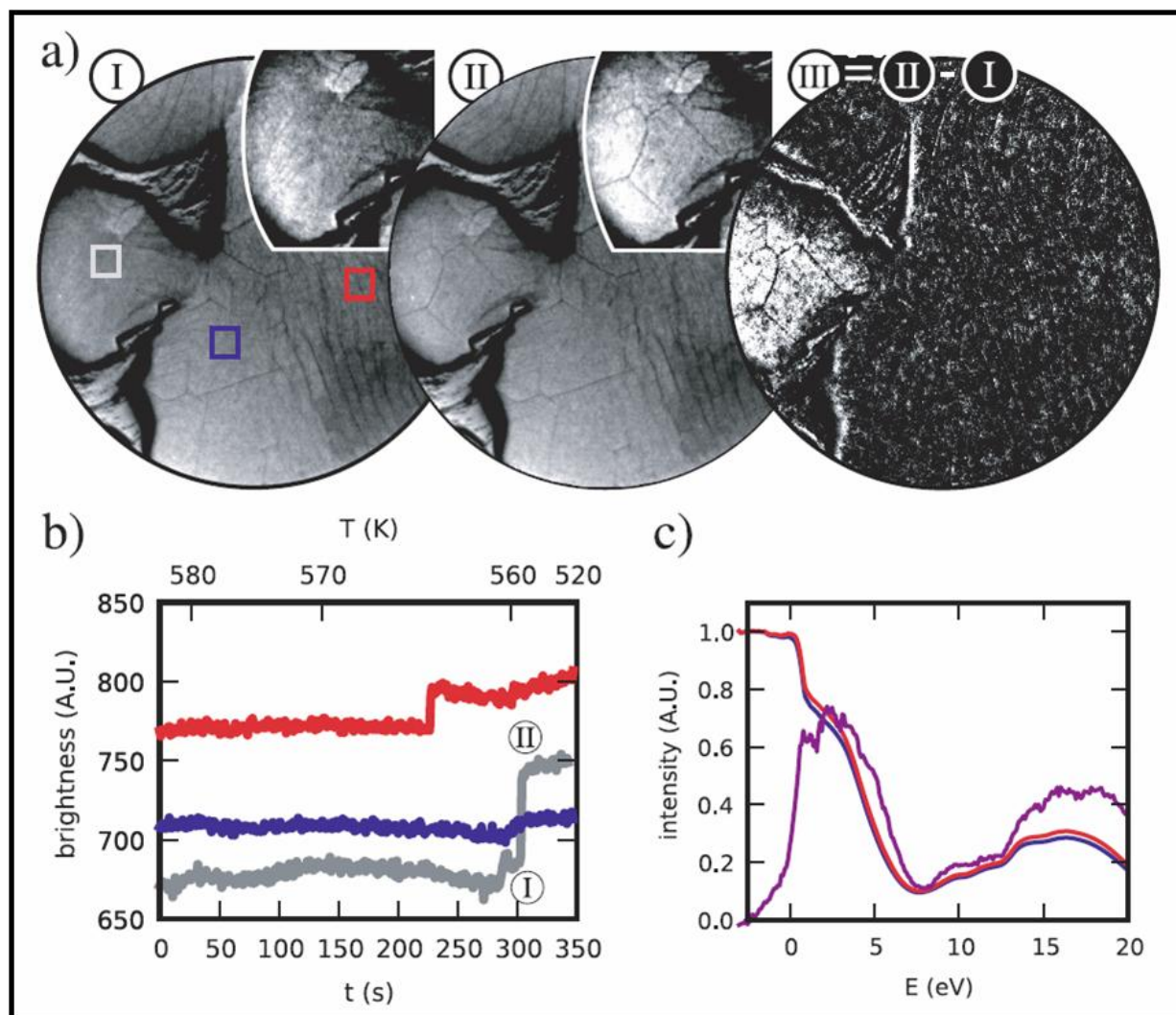


Figura 2.32. a) I y II son dos imágenes de LEEM con un campo de visión de $10\ \mu\text{m}$ adquiridas con una energía de los electrones de $2.5\ \text{eV}$ de forma consecutiva sobre una superficie de grafeno/Ir(111). Entre I y II tiene lugar la formación de un pliegue en la península de la izquierda. Ello puede observarse con mayor claridad en las ampliaciones de esta península en sus respectivas imágenes mostradas en la parte superior de éstas. La imagen III representa la diferencia entre I y II. En la parte superior de cada imagen se encuentra una ampliación de la región que rodea a la península que aparece en la parte izquierda de cada una de las imágenes. b) Intensidad integrada en las regiones indicadas por los recuadros de colores mostrados en la imagen a) I. Las etiquetas I y II presentes en esta curva muestran el instante en que han sido adquiridas las imágenes a) I y II. c) Curvas I-V obtenidas mediante LEEM en grafeno con pliegues (línea roja), grafeno sin pliegues (línea azul) y su diferencia multiplicada por un factor 20.

Finalmente, se ha observado que los patrones de plegamiento obtenidos en una misma zona de la muestra durante repetidos ciclos de enfriamiento y calentamiento son similares entre sí lo que lleva a pensar en la presencia de centros de nucleación de pliegues preexistentes en la capa de grafeno. En este punto es importante señalar que se han

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

encontrado focos de plegamiento centrados en pares heptágono-pentágono de anillos de carbono. Por otra parte, es probable que estos defectos induzcan estrés adicional local dentro de la red de grafeno de manera que resulta lógico pensar que los defectos heptágono-pentágono puedan ser sitios preferentes para la nucleación de pliegues.

2.4.2. Modelo de formación de los pliegues.

En esta sección se presenta un modelo que explica la formación de pliegues en términos de la diferencia de los coeficientes de dilatación térmica existente entre el grafeno y el metal. Una vez crecida la capa de grafeno a temperaturas superiores a 1000 °C, la muestra se enfría hasta temperatura ambiente. Como consecuencia de este enfriamiento ambos, el grafeno y el metal, se comprimen aunque lo hacen en cantidades diferentes debido a que tienen distintos coeficientes de expansión térmica. En particular, el metal se comprime una cantidad mayor que el grafeno lo que produce un estrés en la capa de grafeno. Este estrés puede relajarse mediante dos formas distintas: compresión adicional de la capa de grafeno y formación de pliegues. La energía necesaria para comprimir una lámina de longitud L de un cierto material una longitud ΔL_c viene dada por

$$E_c = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta L_c}{L} \right)^2 Y$$

donde Y es el módulo de Young de dicho material. Experimentalmente se ha obtenido que el módulo de Young de una capa de grafeno es de 56 eV por átomo [Jiang'08]. Entonces, si se supone una distancia entre pliegues L de 260 nm (observada experimentalmente en promedio), y se tiene en cuenta que la densidad del grafeno es $n = 36.2 \text{ at/nm}^2$, el número total de átomos por unidad de longitud en la lámina de anchura L será $L \cdot n$. Por tanto, el módulo de Young de la lámina de grafeno vendrá dado por $Y \cdot L \cdot n$. De este modo, la energía potencial elástica almacenada en dicha lámina de grafeno como consecuencia de una compresión de ésta una longitud ΔL_c vendrá dada por

$$E_c = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta L_c}{L} \right)^2 Y \cdot L \cdot n \quad [8]$$

En cuanto a la energía necesaria para la formación de un pliegue hay que tener en cuenta que ésta es debida principalmente a dos contribuciones: la energía necesaria para doblar la lámina y la energía que se necesita para separar los átomos de carbono respecto de su posición de equilibrio sobre la superficie metálica. Para estimar la primera de estas

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

contribuciones haremos uso de que la energía almacenada en cada átomo de carbono que se pliega para formar un nanotubo de radio r viene dada por $e_w = \frac{a}{r^2} + \frac{b}{r^4}$ con los valores $a = 0.99 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ y $b = 12.3 \text{ eV}/\text{\AA}^4$ obtenidos empíricamente [Jiang'08]. De un modo intuitivo resulta lógico pensar que esta energía debe ser similar a la necesaria para doblar la capa de grafeno de forma que ésta se curve con un radio r . Por otra parte, según se ha comentado anteriormente, la distancia entre el grafeno y el Pt(111) y entre el grafeno y el Ir(111) es similar a la distancia entre las capas de grafeno que componen el grafito. De este modo es razonable asumir que, en primera aproximación, la interacción entre átomos de grafeno y átomos del metal sea similar a la interacción van der Waals presente entre átomos de sucesivos planos de grafito. En tal caso, la energía de ligadura de un átomo de carbono de la capa de grafeno sobre la superficie metálica debería ser parecida a la energía de ligadura de un átomo de carbono de una capa de grafeno situada sobre otra capa de grafeno de una muestra de grafito. Esta energía de ligadura, a su vez, se puede aproximar por la energía de exfoliación del grafito que viene dada por $e_{b,0} = 0.052 \text{ eV}$ por átomo [Zacharia'04]. Además, es bien sabido que la energía de ligadura debida a la interacción de van de Waals entre un átomo y una superficie disminuye con el cubo de la distancia entre ambos. Por tanto, podemos escribir la diferencia entre la energía de ligadura de un átomo a la distancia de equilibrio entre el grafeno y el metal z_0 y la de un átomo separado una distancia z como

$$e_b = e_{b,0} \left(1 - \frac{z_0^3}{z^3} \right) \quad [9]$$

Finalmente, el exceso de energía acumulada en la capa de grafeno como consecuencia del estrés que sufre durante el enfriamiento viene dado por

$$E_{tot} = E_c + E_w + E_b$$
$$E_{tot} = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta L_c}{L} \right)^2 Y \cdot L \cdot n + n \int_0^{L-\Delta L_c} \left(\frac{a}{r^2(x)} + \frac{b}{r^4(x)} \right) dx + n \int_0^{L-\Delta L_c} \left(e_{b,0} \left(1 - \frac{z_0^3}{z^3} \right) \right) dx \quad [10]$$

lo que lleva a un problema variacional en función de la forma del pliegue. Por simplicidad se considera un pliegue compuesto por cuatro arcos de circunferencia iguales de radio r y ángulo de apertura α tal y como se muestra en el dibujo esquemático de la figura 2.33a. De este modo, para cada combinación de $\Delta L_c/L$ y de $\Delta L_w/L$, el valor de la energía total dependerá del valor del radio r que, a su vez, se obtendrá de forma que minimice la energía total.

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

En la Figura 2.33a se representa gráficamente el aumento en la energía total respecto del grafeno plano y sin comprimir en función del porcentaje del desajuste producido en la capa de grafeno $\Delta L/L$ como consecuencia del enfriamiento y de la fracción de éste que da lugar a la formación del pliegue $\Delta L_w/L$. La parte inferior de la gráfica representa la situación en la que la energía se almacena principalmente mediante la compresión de la capa de grafeno mientras que en la parte superior el estrés se relaja mayoritariamente mediante la formación del pliegue. Se puede observar que para desajustes menores que el 0.3 % la energía almacenada en la capa de grafeno presenta un único mínimo correspondiente a la compresión de la capa de grafeno. Sin embargo, para desajustes mayores aparece un segundo mínimo de energía relacionado con la formación de pliegues aunque dicha energía sigue siendo mayor que la necesaria para comprimir la capa de grafeno. Finalmente, para desajustes mayores del 0.65% el aumento de energía total del sistema como consecuencia del estrés inducido por el enfriamiento de la muestra será mínimo en la situación en la que el 80% del desajuste producido en la capa de grafeno se utilice en la formación del pliegue.

En la Figura 2.33b se muestra un corte transversal del gráfico de la Figura 2.33a para un desajuste del 0.70 %. En él puede observarse que aunque hay un mínimo local correspondiente a la situación en la que el estrés se relaja por compresión de la lámina, el mínimo absoluto corresponde a la situación en que el 80 % del desajuste se emplea en la formación del pliegue. El gráfico de la Figura 2.33c muestra la relación entre ambos mínimos de modo que la línea gris representa la diferencia de energía entre el grafeno comprimido y plano y el grafeno después de la formación del pliegue. En dicho gráfico se observa que para desajustes inferiores al 0.47 % el mínimo asociado a la formación de los pliegues no se encuentra presente. En cambio, para valores del desajuste superiores aparece dicho mínimo aunque su energía sigue siendo mayor que la necesaria para comprimir la hoja de grafeno hasta que dicho desajuste toma un valor del 0.65 %. Para valores del desajuste mayores del 0.65 %, podemos observar cómo resulta favorable la formación de los pliegues aunque, según se observa, para que esto ocurra el sistema debe superar una barrera de potencial. La presencia de esta barrera podría explicar el hecho de que la formación del pliegue es un proceso que ocurre de manera repentina mientras que su desaparición es un proceso gradual.

Finalmente, se puede observar que el modelo unidimensional que se propone predice de manera cualitativa las observaciones experimentales. Sin embargo, se ha observado que la formación de los pliegues tiene lugar para desajustes aproximadamente la mitad del predicho por este modelo ya que según se vio anteriormente mediante imágenes de LEEM éstos comienzan a aparecer para un enfriamiento de 410 ± 40 K desde la temperatura de crecimiento. Un modelo bidimensional podría dar mejores resultados de forma cualitativa ya

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

que resulta lógico pensar que la formación de los pliegues puede verse facilitada por la relajación del grafeno biaxialmente comprimido. Por otra parte, la distancia media entre pliegues L y la energía de ligadura $e_{b,0}$ están sujetos a ciertas incertidumbres.

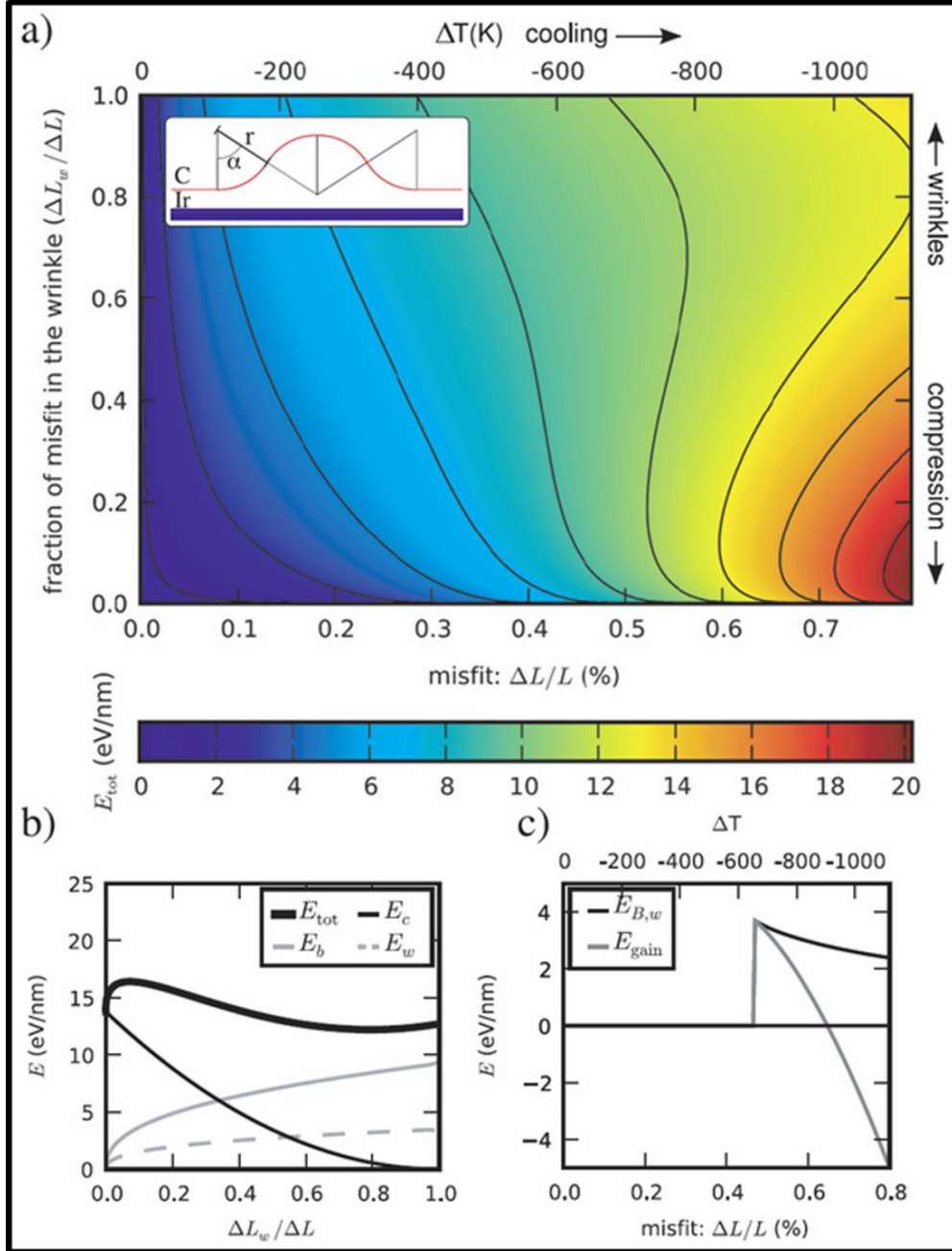


Figura 2.33. a) Mapa del aumento de energía almacenada por 1 nm de pliegue con respecto al grafeno plano y sin comprimir como función del desajuste total (eje horizontal) y de la fracción de éste destinada a la formación del pliegue (eje vertical). En la parte superior del eje horizontal se muestra la disminución de la temperatura con respecto a la de crecimiento correspondiente al desajuste mostrado en la parte inferior del eje horizontal. La forma del pliegue ha sido modelizada por cuatro arcos iguales de radio r y ángulo de apertura α tal y como se observa en la parte superior del gráfico. b) Corte de dicho mapa para un desajuste del 0.7 % y la contribución de energía de compresión (línea negra de trazo fino), la de ligadura (línea gris) y la de doblado (línea gris de trazo discontinuo) a la energía total (línea negra de trazo grueso). c) Diferencia de energía entre el grafeno plano y comprimido y el grafeno después de la formación del pliegue (línea gris). La línea gris más oscura representa la barrera de energía que el sistema debe superar para la formación del pliegue.

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

Referencias

- [Amini'10] S. Amini, J. Garay, G. X. Liu, A. A. Balandin and R. Abbaschian. "Growth of large-area graphene films from metal-carbon melts". *J. Appl. Phys.* **108**, 094321 (2010).
- [Berger'04] C. Berger, Z. M. Song, T. B. Li, X. B. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. T. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First and W. A. de Heer. "Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics". *J. Phys. Chem. B* **108**, 19912 (2004).
- [Brihuega'08] I. Brihuega, P. Mallet, C. Bena, S. Bose, C. Michaelis, L. Vitali, F. Varchon, L. Magaud, K. Kern and J. Y. Veuille. "Quasiparticle Chirality in Epitaxial Graphene Probed at the Nanometer Scale". *Phys. Rev. Lett.* **101**, 206802 (2008).
- [Busse'11] C. Busse, P. Lazic, R. Djemour, J. Coraux, T. Gerber, N. Atodiresei, V. Caciuc, R. Brako, A. T. N'Diaye, S. Blugel, J. Zegenhagen and T. Michely. "Graphene on Ir(111): Physisorption with Chemical Modulation". *Phys. Rev. Lett.* **107**, 036101 (2011).
- [Cao'10] H. L. Cao, Q. K. Yu, R. Colby, D. Pandey, C. S. Park, J. Lian, D. Zemlyanov, I. Childres, V. Drachev, E. A. Stach, M. Hussain, H. Li, S. S. Pei and Y. P. Chen. "Large-scale graphitic thin films synthesized on Ni and transferred to insulators: Structural and electronic properties". *J. Appl. Phys.* **107**, 044310 (2010).
- [Castro Neto'09] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim. "The electronic properties of graphene". *Reviews of Modern Physics* **81**, 109 (2009).
- [Coraux'08] J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse and T. Michely. "Structural coherency of graphene on Ir(111)". *Nano Lett.* **8**, 565 (2008).
- [de Parga'08] A. L. V. de Parga, F. Calleja, B. Borca, M. C. G. Passeggi, J. J. Hinarejos, F. Guinea and R. Miranda. "Periodically rippled graphene: Growth and spatially resolved electronic structure". *Phys. Rev. Lett.* **100**, 056807 (2008).
- [Enachescu'99] M. Enachescu, D. Schleef, D. F. Ogletree and M. Salmeron. "Integration of point-contact microscopy and atomic-force microscopy: Application to characterization of graphite/Pt(111)". *Phys. Rev. B* **60**, 16913 (1999).
- [Feibelman'08] P. J. Feibelman. "Pinning of graphene to Ir(111) by flat Ir dots". *Phys. Rev. B* **77**, 165419 (2008).
- [Fujita'05] T. Fujita, W. Kobayashi and C. Oshima. "Novel structures of carbon layers on a Pt(111) surface". *Surf. Interface Anal.* **37**, 120 (2005).
- [Gao'10] L. Gao, J. R. Guest and N. P. Guisinger. "Epitaxial Graphene on Cu(111)". *Nano Lett.* **10**, 3512 (2010).
- [Gao'11] M. Gao, Y. Pan, L. Huang, H. Hu, L. Z. Zhang, H. M. Guo, S. X. Du and H. J. Gao. "Epitaxial growth and structural property of graphene on Pt(111)". *Appl. Phys. Lett.* **98**, 033101 (2011).
- [Garaj'10] S. Garaj, W. Hubbard and J. A. Golovchenko. "Graphene synthesis by ion implantation". *Appl. Phys. Lett.* **97**, 183103 (2010).
- [Giovannetti'08] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. van den Brink and P. J. Kelly. "Doping graphene with metal contacts". *Phys. Rev. Lett.* **101**, 026803 (2008).
- [Gomez-Navarro'08] C. Gomez-Navarro, M. Burghard and K. Kern. "Elastic properties of chemically derived single graphene sheets". *Nano Lett.* **8**, 2045 (2008).

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

[Gomez-Navarro'07] C. Gomez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard and K. Kern."Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets". *Nano Lett.* **7**, 3499 (2007).

[Gray'63] D. E. Gray, (ed) 1963 American Institute of Physics Handbook vol 4 2nd edn (New York: McGraw-Hill), 1963).

[Gruneis'08] A. Gruneis and D. V. Vyalikh."Tunable hybridization between electronic states of graphene and a metal surface". *Phys. Rev. B* **77**, 193401 (2008).

[Hattab'11] H. Hattab, A. T. N'Diaye, D. Wall, G. Jnawali, J. Coraux, C. Busse, R. van Gastel, B. Poelsema, T. Michely, F. Heringdorf and M. Horn-von Hoegen."Growth temperature dependent graphene alignment on Ir(111)". *Appl. Phys. Lett.* **98**, 141903 (2011).

[Helveg'04] S. Helveg, C. Lopez-Cartes, J. Sehested, P. L. Hansen, B. S. Clausen, J. R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen and J. K. Nørskov."Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth". *Nature* **427**, 426 (2004).

[Jiang'08] J. W. Jiang, H. Tang, B. S. Wang and Z. B. Su."A lattice dynamical treatment for the total potential energy of single-walled carbon nanotubes and its applications: relaxed equilibrium structure, elastic properties, and vibrational modes of ultra-narrow tubes". *J. Phys.-Condens. Matter* **20**, 045228 (2008).

[Katsnelson'06] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov and A. K. Geim."Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene". *Nat. Phys.* **2**, 620 (2006).

[Kim'09] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi and B. H. Hong."Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes 10.1038/nature07719". *Nature* **457**, 706 (2009).

[Kralj'11] M. Kralj, I. Pletikoscic, M. Petrovic, P. Pervan, M. Milun, A. T. N'Diaye, C. Busse, T. Michely, J. Fujii and I. Vobornik."Graphene on Ir(111) characterized by angle-resolved photoemission". *Phys. Rev. B* **84**, 075427 (2011).

[Land'91] T. A. Land, T. Michely, R. J. Behm, J. C. Hemminger and G. Comsa."STM investigation of the adsorption and temperature-dependent reactions of ethylene on Pt(111)". *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* **53**, 414 (1991).

[Land'92a] T. A. Land, T. Michely, R. J. Behm, J. C. Hemminger and G. Comsa."Direct observation of surface-reactions by scanning tunneling microscopy -Ethylene-Ethylidyne-Carbon particles- graphite on Pt(111)". *J. Chem. Phys.* **97**, 6774 (1992).

[Land'92b] T. A. Land, T. Michely, R. J. Behm, J. C. Hemminger and G. Comsa."STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition". *Surf. Sci.* **264**, 261 (1992).

[Lang'75] B. Lang."LEED study of deposition of carbon on platinum crystal-surfaces". *Surf. Sci.* **53**, 317 (1975).

[Lee'08] C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar and J. Hone."Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene". *Science* **321**, 385 (2008).

[Li'09] X. S. Li, W. W. Cai, J. H. An, S. Kim, J. Nah, D. X. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo and R. S. Ruoff."Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils". *Science* **324**, 1312 (2009).

[Liu'11] N. Liu, L. Fu, B. Y. Dai, K. Yan, X. Liu, R. Q. Zhao, Y. F. Zhang and Z. F. Liu."Universal Segregation Growth Approach to Wafer-Size Graphene from Non-Noble Metals 10.1021/nl103962a". *Nano Lett.* **11**, 297 (2011).

[Loginova'09] E. Loginova, S. Nie, K. Thurmer, N. C. Bartelt and K. F. McCarty."Defects of graphene on Ir(111): Rotational domains and ridges". *Phys. Rev. B* **80**, 085430 (2009).

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

- [Marchini'07] S. Marchini, S. Gunther and J. Wintterlin."Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001)". *Phys. Rev. B* **76**, 075429 (2007).
- [Martinez-Galera'11a] A. J. Martinez-Galera, I. Brihuega and J. M. Gomez-Rodriguez."Ethylene Irradiation: A New Route to Grow Graphene on Low Reactivity Metals". *Nano Lett.* **11**, 3576 (2011).
- [Martinez-Galera'11b] A. J. Martinez-Galera and J. M. Gomez-Rodriguez."Surface Diffusion of Simple Organic Molecules on Graphene on Pt(111)". *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 23036 (2011).
- [May'69] J. W. May."Platinum surface LEED rings". *Surf. Sci.* **17**, 267 (1969).
- [Merino'11] P. Merino, M. Svec, A. L. Pinardi, G. Otero and J. A. Martin-Gago."Strain-Driven Moire Superstructures of Epitaxial Graphene on Transition Metal Surfaces". *ACS Nano* **5**, 5627 (2011).
- [Nair'08] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres and A. K. Geim."Fine structure constant defines visual transparency of graphene". *Science* **320**, 1308 (2008).
- [N'Diaye'08] A. T. N'Diaye, J. Coraux, T. N. Plasa, C. Busse and T. Michely."Structure of epitaxial graphene on Ir(111)". *New J. Phys.* **10**, 043033 (2008).
- [N'Diaye'09] A. T. N'Diaye, R. van Gastel, A. J. Martinez-Galera, J. Coraux, H. Hattab, D. Wall, F. J. M. zu Heringdorf, M. Horn-von Hoegen, J. M. Gomez-Rodriguez, B. Poelsema, C. Busse and T. Michely."In situ observation of stress relaxation in epitaxial graphene". *New J. Phys.* **11**, 113056 (2009).
- [Novoselov'05] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov."Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene". *Nature* **438**, 197 (2005).
- [Novoselov'04] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov."Electric field effect in atomically thin carbon films". *Science* **306**, 666 (2004).
- [Otero'10] G. Otero, C. Gonzalez, A. L. Pinardi, P. Merino, S. Gardonio, S. Lizzit, M. Blanco-Rey, K. Van de Ruit, C. F. J. Flipse, J. Mendez, P. L. de Andres and J. A. Martin-Gago."Ordered Vacancy Network Induced by the Growth of Epitaxial Graphene on Pt(111)". *Phys. Rev. Lett.* **105**, 216102 (2010).
- [Painter'70] G. S. Painter and D. E. Ellis."Electronic band structure and optical properties of graphite from a variational approach". *Phys. Rev. B* **1**, 4747 (1970).
- [Pletikosic'09] I. Pletikosic, M. Kralj, P. Pervan, R. Brako, J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse and T. Michely."Dirac Cones and Minigaps for Graphene on Ir(111)". *Phys. Rev. Lett.* **102**, 056808 (2009).
- [Pletikosic'10] I. Pletikosic, M. Kralj, D. Sokcevic, R. Brako, P. Lazic and P. Pervan."Photoemission and density functional theory study of Ir(111); energy band gap mapping". *J. Phys.-Condes. Matter* **22**, 135006 (2010).
- [Preobrajenski'08] A. B. Preobrajenski, M. L. Ng, A. S. Vinogradov and N. Martensson."Controlling graphene corrugation on lattice-mismatched substrates". *Phys. Rev. B* **78**, 073401 (2008).
- [Reina'09] A. Reina, X. T. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. B. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus and J. Kong."Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition". *Nano Lett.* **9**, 30 (2009).
- [Rusponi'10] S. Rusponi, M. Papagno, P. Moras, S. Vlaic, M. Etzkorn, P. M. Sheverdyaeva, D. Pacile, H. Brune and C. Carbone."Highly Anisotropic Dirac Cones in Epitaxial Graphene Modulated by an Island Superlattice". *Phys. Rev. Lett.* **105**, 246803 (2010).
- [Sasaki'00] M. Sasaki, Y. Yamada, Y. Ogiwara, S. Yagyu and S. Yamamoto."Moire contrast in the local tunneling barrier height images of monolayer graphite on Pt(111)". *Phys. Rev. B* **61**, 15653 (2000).

Capítulo 2: Grafeno sobre Pt(111) e Ir(111)

[Sun'11] Z. X. Sun, S. K. Hamalainen, J. Sainio, J. Lahtinen, D. Vanmaekelbergh and P. Liljeroth. "Topographic and electronic contrast of the graphene moire on Ir(111) probed by scanning tunneling microscopy and noncontact atomic force microscopy". Phys. Rev. B **83**, 081415 (2011).

[Sutter'09] P. Sutter, J. T. Sadowski and E. Sutter. "Graphene on Pt(111): Growth and substrate interaction". Phys. Rev. B **80**, 245411 (2009).

[Ugeda'11a] M. M. Ugeda. *Microscopía y Espectroscopía de efecto túnel de baja temperatura en condiciones de UHV: Desarrollo de un sistema de 4K y estudio del impacto de defectos puntuales en grafeno*, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2011.

[Ugeda'10] M. M. Ugeda, I. Brihuega, F. Guinea and J. M. Gomez-Rodriguez. "Missing Atom as a Source of Carbon Magnetism". Phys. Rev. Lett. **104**, 096804 (2010).

[Ugeda'11b] M. M. Ugeda, D. Fernandez-Torre, I. Brihuega, P. Pou, A. J. Martinez-Galera, R. Perez and J. M. Gomez-Rodriguez. "Point Defects on Graphene on Metals". Phys. Rev. Lett. **107**, 116803 (2011).

[van Gastel'09] R. van Gastel, A. T. N'Diaye, D. Wall, J. Coraux, C. Busse, N. M. Buckanie, F. J. M. zu Heringdorf, M. H. von Hoegen, T. Michely and B. Poelsema. "Selecting a single orientation for millimeter sized graphene sheets". Appl. Phys. Lett. **95**, 121901 (2009).

[Wallace'47] P. R. Wallace. "The band theory of graphite". Physical Review **71**, 622 (1947).

[Walter'11] A. L. Walter, S. Nie, A. Bostwick, K. S. Kim, L. Moreschini, Y. J. Chang, D. Innocenti, K. Horn, K. F. McCarty and E. Rotenberg. "Electronic structure of graphene on single-crystal copper substrates". Phys. Rev. B **84**, 195443 (2011).

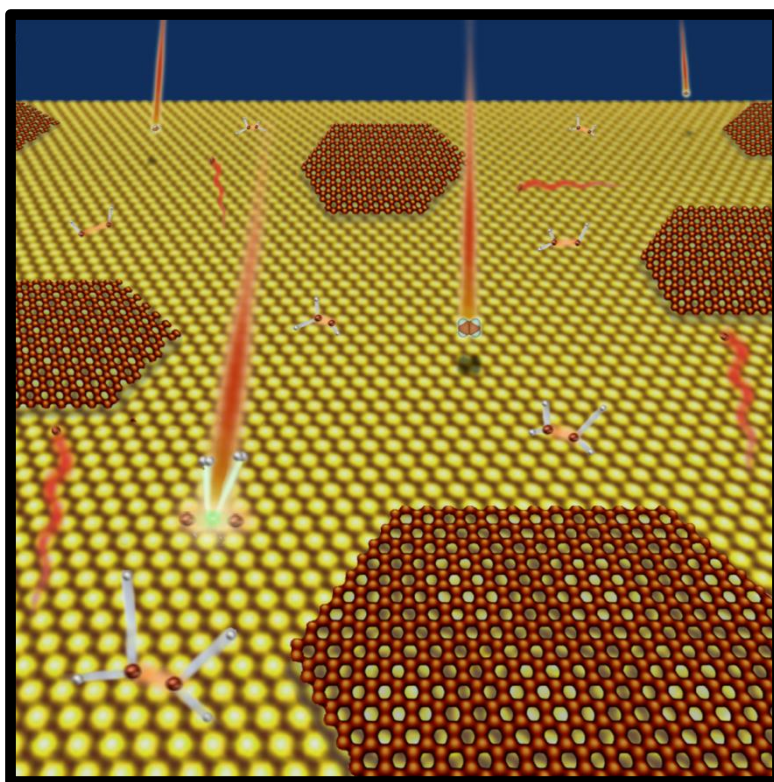
[Wimber'76] R. T. Wimber. "High-temperature thermal-expansion of iridium (revised results)". J. Appl. Phys. **47**, 5115 (1976).

[Wofford'12] J. M. Wofford, E. Starodub, A. L. Walter, S. Nie, A. Bostwick, N. C. Bartelt, K. Thürmer, E. Rotenberg, K. F. McCarty and O. D. Dubon. "Extraordinary epitaxial alignment of graphene islands on Au (111): toward single-crystal growth". arXiv:1202.0561v1, (2012).

[Zacharia'04] R. Zacharia, H. Ulbricht and T. Hertel. "Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons". Phys. Rev. B **69**, 155406 (2004).

[Zhang'05] Y. B. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer and P. Kim. "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene". Nature **438**, 201 (2005).

Capítulo 3: Desarrollo de un nuevo método para el crecimiento de grafeno en metales nobles: Cu(111) y Au(111).



Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

Según se vió en el capítulo anterior, aunque la particular estructura electrónica del grafeno había sido predicha experimentalmente en 1947, la primera observación experimental de algunas de las excepcionales propiedades derivadas de ella no se hizo realidad hasta el año 2004 [Novoselov'04]. La clave para este gran avance residió en el desarrollo de un método de obtención de grafeno basado en el exfoliado micromecánico de una muestra de grafito. Las hojas de grafeno así obtenidas fueron colocadas sobre sustratos aislantes de SiO_2 . Sin embargo, aunque esta receta ha resultado ser muy valiosa ya que permitió realizar por primera vez medidas experimentales sobre capas de grafeno, desde el punto de vista de sus potenciales aplicaciones no resulta ser muy adecuada. En particular, se trata de un procedimiento bastante tedioso y con poco control sobre la uniformidad en el número de capas lo que le hace ser ineficaz de cara a sus posibles aplicaciones en la industria. Según se explicó en el capítulo anterior, el grafeno crecido epitaxialmente sobre metales se perfila como una de las formas de obtención de grafeno más prometedoras, en gran parte como consecuencia del desarrollo de técnicas que permiten eliminar el sustrato metálico y transferir las capas de grafeno a sustratos arbitrarios [Li'09, Reina'09]. Este avance, junto con la alta calidad de las capas de grafeno con espesor controlable crecidas sobre diversos sustratos metálicos, ha hecho posible la obtención de láminas de grafeno de tamaños compatibles con una producción industrial y que, además, se pueden colocar sobre cualquier sustrato arbitrario. En relación con esto es interesante recordar que el crecimiento de grafeno sobre superficies metálicas se basa principalmente en la descomposición térmica de hidrocarburos, que está catalizada por la adsorción de éstos en la superficie metálica. Por tanto, esta metodología podría fallar en algunos metales en los que, debido a su baja reactividad, los hidrocarburos son débilmente adsorbidos, pudiendo presentar en algunos casos dificultad para su adsorción a temperatura ambiente. En este capítulo se presenta un nuevo método de obtención de grafeno, complementario a otras técnicas basadas en la descomposición de hidrocarburos, que permite, además, el crecimiento de grafeno sobre sustratos metálicos de baja reactividad. Se demuestra su funcionamiento con el crecimiento de monocapas de grafeno sobre Cu(111) y sobre Au(111), metal muy inerte donde hasta ahora no había podido crearse el grafeno. En este punto conviene señalar que actualmente se están destinando grandes esfuerzos en el desarrollo de nuevos métodos de crecimiento de grafeno sobre metales [Amini'10, Garaj'10, Otero'10, Liu'11] ya que su importancia es doble. Por una parte, resulta de gran interés para las grandes compañías el desarrollo de un método de producción de capas de grafeno de alta calidad y con un espesor controlable que permita su implementación en futuros dispositivos. Por otra parte, desde un punto de vista fundamental, el desarrollo de nuevos métodos de crecimiento de grafeno podría permitir extender su crecimiento sobre materiales en los que hasta ahora no había sido posible, proporcionando la posibilidad de estudiar la interacción de

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

la capa de grafeno con nuevos sustratos. En la presente tesis, el desarrollo de un nuevo método de crecimiento ha permitido obtener valiosa información sobre la interacción entre el grafeno y la superficie de Cu(111), al tiempo que ha permitido, por primera vez, el estudio de la estructura electrónica de la intercara grafeno/Au(111). Los resultados de este estudio proporcionan evidencias fuertes de que la monocapa de grafeno crecida sobre superficies de Au(111) podría tratarse del sistema que presenta la interacción grafeno-metal más débil observada hasta el momento.

Los sustratos de cobre y oro son de especial interés de cara a las potenciales aplicaciones del grafeno ya que son dos de los metales más ampliamente utilizados en la tecnología actual. Por esta razón, aunque los sustratos bien caracterizados de Au no habían podido emplearse con anterioridad a nuestro trabajo, los sustratos de cobre han sido unos de los más empleados en el crecimiento de capas de grafeno en los últimos tres años. Los primeros resultados que se obtuvieron fueron sobre láminas de Cu policristalino en los que, además, se consiguió retirar el sustrato de cobre y depositar las capas de grafeno sobre sustratos aislantes con la finalidad de realizar medidas de transporte [Li'09]. La movilidad que se observó experimentalmente, aún siendo muy alta, era un orden de magnitud inferior a la que se había observado con anterioridad sobre grafeno exfoliado micromecánicamente. El origen de esta disminución de la movilidad fue atribuido en un principio al proceso de eliminación del sustrato metálico. No obstante, a pesar de esta reducida movilidad, el sustrato de cobre es el que mejores resultados de cara a la industria ha proporcionado para el crecimiento de grafeno ya que, según se ha comentado, ha permitido el crecimiento de capas de grafeno de gran tamaño [Li'09]. Ello ha facilitado la consecución de uno de los principales logros tecnológicos alcanzados hasta la fecha que ha consistido en el desarrollo de un prototipo de pantalla táctil flexible [Bae'10]. En cualquier caso, siempre existe la necesidad de obtener capas de grafeno con una calidad lo más alta posible. Con este fin resulta indispensable adquirir un mayor conocimiento acerca del crecimiento de grafeno sobre sustratos de cobre. Por esta razón resulta conveniente realizar un estudio a nivel atómico de las capas de grafeno crecidas en condiciones de extrema limpieza, esto es, en ultra-alto vacío, sobre superficies de cobre bien caracterizadas. Sin embargo, este tipo de trabajos eran escasos con anterioridad a nuestros experimentos. En el primer trabajo de este tipo que fue publicado, el crecimiento de grafeno se llevó a cabo en condiciones de UHV mediante la exposición continua de un monocristal de Cu(111) a elevadas presiones de etileno intercalando calentamientos de la muestra a modo de flashes a 1000 °C [Gao'10]. Según los propios autores, el grafeno así obtenido presentaba una elevada densidad de defectos al tiempo que mostraba un elevado desorden rotacional. Esto llevó a los autores a señalar que, quizás, la movilidad reducida de los portadores de carga que se había medido sobre grafeno crecido

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

sobre cobre policristalino y transferido a un sustrato aislante era debida a la alta densidad de defectos y al elevado desorden rotacional presente en las monocapas de grafeno/Cu(111). Del mismo modo, un trabajo posterior realizado por Zhao *et al.* en el que el crecimiento de grafeno se realizaba mediante CVD en UHV confirmaba la presencia de este desorden rotacional [Zhao'11]. En este punto es importante señalar que nuestro nuevo método de crecimiento ha permitido el crecimiento de monocapas de grafeno sobre monocristales de Cu(111) que presentan tanto una buena calidad a nivel microscópico como un reducido desorden rotacional ya que da lugar a zonas relativamente grandes que presentan un único dominio rotacional. Sin embargo, volviendo con la importancia en el desarrollo de nuevos métodos de crecimiento de grafeno, su crecimiento sobre superficies de cobre no solo se ha limitado a técnicas basadas en la descomposición de hidrocarburos. Recientemente ha sido abordado también mediante una técnica que consiste en la deposición de átomos de carbono desde una fuente sólida sobre la superficie de Cu(111) [Nie'11, Walter'11]. Un estudio realizado mediante LEEM de las monocapas de grafeno crecidas de este modo señala que el crecimiento de la capa de grafeno a partir de átomos de carbono es del tipo DLA (del inglés, diffusion limited aggregation) [Nie'11]. Este hecho hace que el crecimiento presente una acusada dependencia con la temperatura del sustrato de Cu(111). Por otra parte, estos autores también han observado que una porción importante de las islas que nuclean en torno a defectos o escalones es la responsable del desorden rotacional si bien la perfección cristalográfica de la capa de grafeno aumenta con la temperatura del sustrato durante el crecimiento.

El capítulo comienza con una extensa descripción de nuestro nuevo método de crecimiento de grafeno. A continuación mostraremos los resultados obtenidos mediante un exhaustivo análisis realizado a través de diferentes técnicas con el objetivo de estudiar tanto las propiedades estructurales como las electrónicas de la monocapa de grafeno crecida sobre sustratos de Cu(111). Del mismo modo, en la sección 3.3 se expondrán nuestros resultados obtenidos en la caracterización estructural, tanto a una escala microscópica como a un nivel macroscópico, de la monocapa de grafeno crecida, por primera vez, sobre sustratos de Au(111). Dicha sección concluirá con el estudio realizado sobre la interacción entre la monocapa de grafeno y la superficie de Au(111).

3.1. Nuevo método de crecimiento de grafeno.

La técnica de crecimiento de grafeno que hemos desarrollado durante la presente tesis doctoral ha consistido en la descomposición térmica de fragmentos de iones producidos

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

mediante la irradiación de la superficie del metal, que se mantiene a altas temperaturas, con un haz de iones resultante del bombardeo electrónico del etileno. Más concretamente, este método consta de los siguientes pasos: 1) obtención de sustratos metálicos limpios, 2) irradiación de las superficies metálicas a una temperatura de 800 °C con iones de etileno y 3) calentamiento de las muestras a temperaturas de unos 950°C. Todo este procedimiento ha sido realizado en un sistema de ultra-alto vacío (UHV) que proporciona un entorno totalmente controlado para la preparación de las muestras. En la Figura 3.1 puede verse una representación esquemática del proceso de crecimiento.

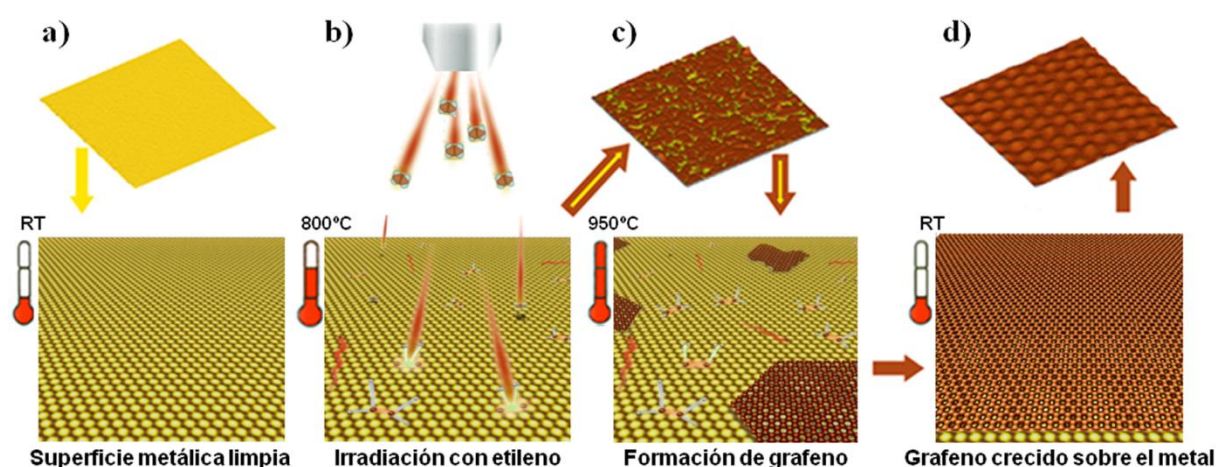


Figura 3.1. Dibujo esquemático del nuevo método de crecimiento de grafeno sobre superficies metálicas de baja reactividad. **a)** Superficie metálica previamente preparada. **b)** Irradiación sobre la superficie del metal a 800° C con iones con una energía de 500 eV, producidos mediante el bombardeo electrónico del etileno. **c)** Calentamiento a temperaturas más altas. **d)** Capa de grafeno crecida epitaxialmente sobre la superficie metálica. En la parte superior de la figura se muestran imágenes de STM de 50x50nm² adquiridas durante el crecimiento de la capa de grafeno sobre la superficie de Cu(111) después de cada uno de los pasos, tal y como se indica mediante las flechas. Las zonas en amarillo se corresponden con zonas de Cu(111) mientras que las regiones de carbono se representan en rojo-marrón. Parámetros de túnel: a) $I_T = 1$ nA, $V_s = +60$ mV, c) $I_T = 0.2$ nA, $V_s = +745$ mV, d) $I_T = 19$ nA, $V_s = +280$ mV.

A continuación se describen detalladamente cada una de las etapas de este método.

3.1.1. Limpieza de las superficies metálicas.

El procedimiento empleado en la limpieza de las superficies metálicas de Cu(111) y Au(111) ha sido idéntico en ambos casos y ha consistido en ciclos de bombardeo con iones de Ar^+ con una energía de 600 eV seguidos de un posterior calentamiento a una temperatura de 550 °C. Según puede observarse en las imágenes de STM mostradas en la Figura 3.2 este proceso proporciona en ambos casos superficies limpias con amplias terrazas.

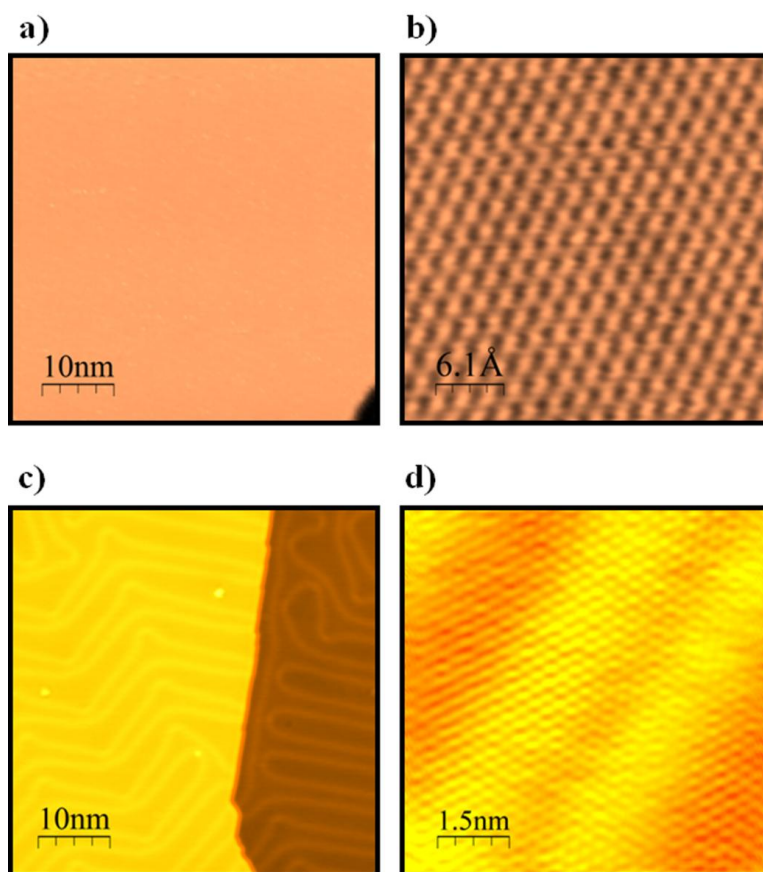


Figura 3.2. **a)** Imagen de STM adquirida en un área de $50 \times 50 \text{ nm}^2$ de una superficie de Cu(111) después de su limpieza en UHV. Parámetros de túnel: $I_T = 0.4 \text{ nA}$, $V_s = +970 \text{ mV}$. **b)** Imagen de STM con resolución atómica adquirida sobre un área de $3.2 \times 3.2 \text{ nm}^2$ de una superficie limpia de Cu(111). Parámetros de túnel: $I_T = 1.9 \text{ nA}$, $V_s = +120 \text{ mV}$. **c)** Imagen de STM adquirida en una superficie de Au(111) después del proceso de limpieza. En ella se observa la conocida reconstrucción $(22 \times \sqrt{3})$ herringbone. Parámetros de túnel: $I_T = 0.4 \text{ nA}$, $V_s = +2.0 \text{ V}$; tamaño: $50 \times 50 \text{ nm}^2$. **d)** Imagen de STM con resolución atómica adquirida sobre una superficie limpia de Au(111). Parámetros de túnel: $I_T = 0.1 \text{ nA}$, $V_s = -5 \text{ mV}$; tamaño: $7.5 \times 7.5 \text{ nm}^2$.

Con el objeto de garantizar la ausencia de contaminación de estos sustratos después de su limpieza se ha realizado un análisis de los mismos mediante espectroscopía Auger. En la Figura 3.3a se muestra un espectro diferencial AES adquirido sobre una superficie de Cu(111) después de realizarle el correspondiente proceso de limpieza. En dicho espectro se observan los picos relacionados con las transiciones Auger MVV del cobre con energías de 60 eV y 105 eV. Es importante notar la ausencia del pico correspondiente a las transiciones KVV del carbono con una energía de 272 eV. Del mismo modo, en la Figura 3.3b mostramos un espectro diferencial AES adquirido sobre una superficie de Au(111) después de su limpieza en UHV según el procedimiento que se acaba de comentar. En él se observan los picos correspondientes a las transiciones Auger NVV del oro con energías de 69 eV y de 239 eV. De nuevo es interesante observar que no se encuentra presente ningún pico asociado a la transición KVV del C(272 eV).

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

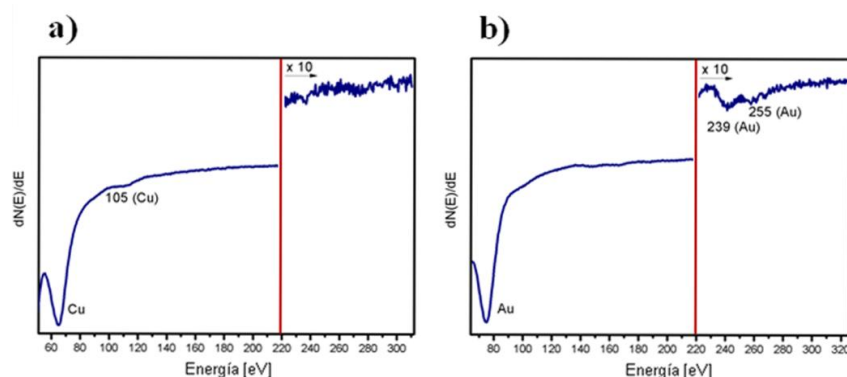


Figura 3.3. Espectros Auger realizados después de la limpieza de los substratos de a) Cu(111) y b) Au(111). En ninguno de ellos se observan picos asociados al carbono ni a ningún otro contaminante.

3.1.2. Irradiación con iones de etileno.

Esta es la etapa más importante de este nuevo método de crecimiento de grafeno en superficies metálicas. La irradiación ha sido realizada por medio de un cañón de iones donde el etileno es ionizado por bombardeo electrónico y el haz resultante es acelerado hacia la superficie del metal, que se mantiene a altas temperaturas. Los mejores resultados de cara al posterior crecimiento de grafeno sobre los substratos de Cu(111) y Au(111) han sido obtenidos manteniendo la superficie limpia a una temperatura de 800 °C durante su irradiación con iones acelerados con una energía de 500 eV. Estos iones se producen por impacto electrónico (con una energía de 300 eV) dentro del cañón de iones. En la Figura 3.4 a y b se muestran respectivamente imágenes de STM adquiridas sobre muestras resultantes de la irradiación con etileno de los substratos de Cu(111) y Au(111). En ambos casos se observa la formación de una capa aparentemente desordenada sobre la superficie del metal.

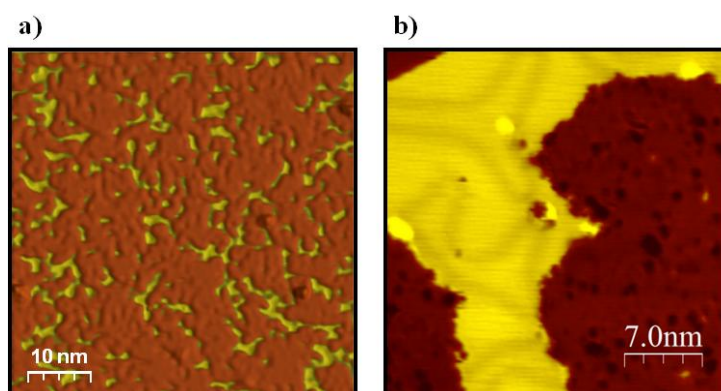


Figura 3.4. a) Imagen de STM adquirida después de la irradiación de un substrato de Cu(111) a 800 °C con iones de etileno obtenidos mediante un cañón de iones durante 35 min a una presión parcial de 4×10^{-4} Torr con una energía de 0.5 keV y una corriente de iones de 1.8 μ A. Parámetros de túnel: $I_T = 0.2$ nA, $V_s = +745$ mV; tamaño: 50 x 50 nm². b) Imagen de STM adquirida después de la irradiación de una superficie de Au(111) a 800 °C con iones de etileno durante 35 min a una presión parcial de 4×10^{-4} Torr con una energía de 0.5 keV, una corriente de iones de 1.9 μ A. Parámetros de túnel: $I_T = 0.24$ nA, $V_s = -1.0$ V; tamaño: 30 x 30 nm².

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

Para obtener información acerca de la composición de estas capas que se forman después de la irradiación con etileno de los substratos de Cu(111) y de Au(111), se ha realizado un análisis mediante espectroscopía Auger. En la Figura 3.5a se muestra un espectro Auger adquirido después de la irradiación de un substrato de Cu(111). Dicha irradiación fue realizada con un haz resultante de la ionización de etileno a una presión parcial de 4×10^{-4} Torr durante 15 minutos con una energía de 0.5 keV y una corriente de iones de 1 μ A mientras se mantenía el substrato a una temperatura de 800 °C. En este espectro, además de los picos relacionados con las transiciones Auger MVV del cobre con energías de 60 eV y 105 eV, puede observarse también la presencia del pico asociado a las transiciones KVV del carbono con una energía de 272 eV. Por otra parte, en la Figura 3.5b se muestra el espectro diferencial AES obtenido después de 35 minutos de irradiación de la superficie de Au(111) a 800 °C con una energía de 0.5 keV, una corriente de iones de 1.9 μ A y con una presión parcial de etileno de $4 \cdot 10^{-4}$ Torr. Según puede apreciarse, junto con los picos de las transiciones NVV del oro con energías de 69 eV y de 239 eV, este espectro presenta un claro pico a una energía de 272 eV correspondiente a la transición KVV del carbono.

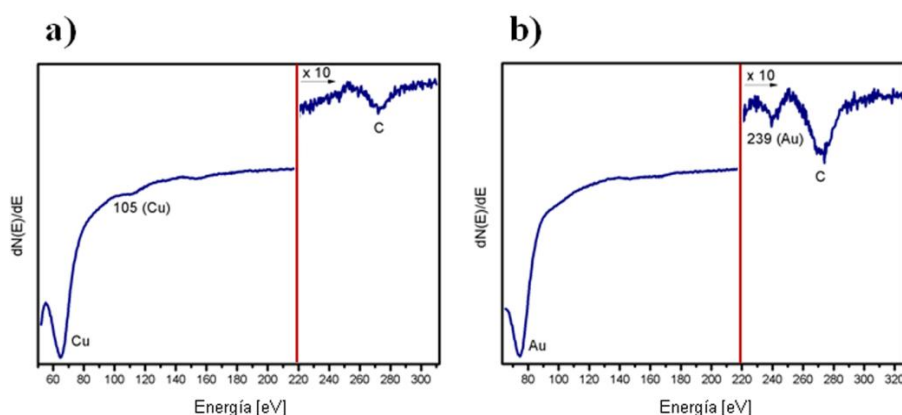


Figura 3.5 a) Espectro diferencial AES obtenido después de la irradiación con etileno de un substrato de Cu(111) a 800 °C con una presión de etileno de 4×10^{-4} Torr durante 15 min a 0.5 keV y una corriente de iones de 1 μ A. b) la irradiación del substrato de Au(111) a 800 °C con iones de etileno con una presión parcial de 4×10^{-4} Torr durante 35 min a 0.5 keV y una corriente de iones de 1.9 μ A.

Por tanto, durante este proceso se forma una capa aparentemente desordenada que presenta cierto contenido de carbono sobre los substratos de Cu(111) y de Au(111). A continuación se discutirá el origen de esta capa. Es conocido que tras la ionización por impacto electrónico del etileno el haz puede consistir, principalmente, de iones de $C_2H_4^+$ aunque podrían estar también presentes iones más pequeños tales como $C_2H_3^+$, $C_2H_2^+$, C_2H^+ , CH_2^+ y CH^+ , con concentraciones decrecientes [Tian'98]. Una vez que los iones del haz alcanzan la superficie del metal éstos podrían ser neutralizados o disociados en fragmentos

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

más pequeños. Como consecuencia de la elevada temperatura a la que mantenemos la superficie del metal, los iones y fragmentos menores adsorbidos en ella se descomponen térmicamente en carbono e hidrógeno desorbiéndose este último de la superficie. En este punto es conveniente resaltar que la adsorción en la superficie y la consiguiente descomposición de especies con contenido de carbono se ve favorecida con respecto del caso de la adsorción térmica de etileno [Yu'98, Yu'99]. Sin embargo, a las energías del haz que se han utilizado, no puede descartarse la posibilidad de implantación de iones de etileno y/o fragmentos más pequeños en las primeras capas atómicas, situadas justo por debajo de la superficie. En este caso, la descomposición térmica de los fragmentos del hidrocarburo podría también producir la desorción de hidrógeno y la difusión de carbono a la superficie. De cualquier modo, el resultado es una capa con contenido de carbono y aparentemente desordenada sobre las superficies metálicas. Según se verá a continuación, si una vez que la irradiación es detenida, se calienta la muestra a más altas temperaturas, tiene lugar la formación de una capa de grafeno de alta calidad sobre las superficies metálicas.

3.1.3. Calentamiento final.

Después de la irradiación, las muestras fueron calentadas a temperaturas entre 900 y 950 °C durante 10 minutos. Según se observa en las Figuras 3.6 a y b este proceso da lugar a superficies de grafeno de alta calidad crecidas sobre ambos substratos

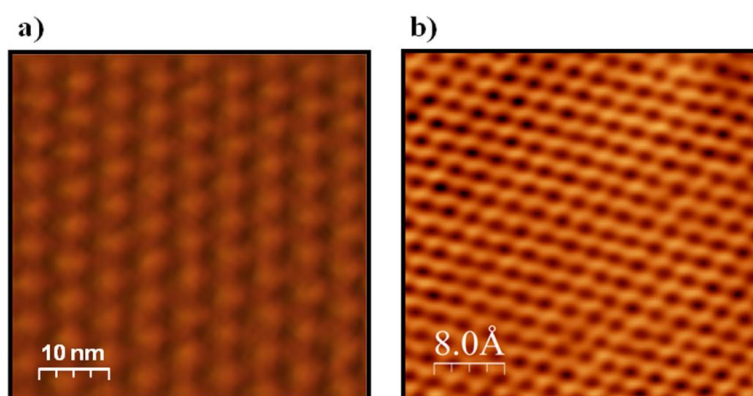


Figura 3.6. a) Imagen de STM después de calentar la muestra sobre la que se adquirió la imagen de la Figura 3.4a a una temperatura de 930 °C durante 10 min. La periodicidad que se observa es la de un patrón moiré del grafeno sobre Cu(111). Parámetros de túnel: $I_T = 19$ nA, $V_s = +280$ mV; tamaño: 50 x 50 nm². Imagen adquirida después del calentamiento a 950°C durante 10 min de la muestra sobre la que se había obtenido previamente la imagen 3.4b. Se observa la periodicidad atómica del grafeno sobre Au(111). Parámetros de túnel: $I_T = 21$ nA, $V_s = +32$ mV; tamaño: 4 x 4 nm².

Un aspecto importante en el crecimiento de esta capa de grafeno reside en el control del recubrimiento de la misma sobre la superficie metálica. Es importante señalar que dicho

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

recubrimiento de grafeno ha sido controlado ajustando de un modo preciso algunos de los parámetros del proceso, en particular el tiempo de irradiación y la corriente de iones que inciden sobre la superficie del metal. Ello ha permitido obtener diferentes recubrimientos en el intervalo de 0.2-1 ML. Típicamente, para obtener un recubrimiento final de 0.9 ML sobre la superficie de Cu(111) y 0.5 ML en la de Au(111) fueron necesarios 35 minutos de irradiación con una corriente del haz de iones de 1.8 μA seguida del calentamiento final a más altas temperaturas.

Para concluir, en la Figura 3.7a se muestra el espectro AES obtenido después de calentar a 930°C durante 10 minutos la muestra sobre la que previamente se había adquirido el espectro AES mostrado en la Figura 3.5a. De nuevo puede observarse el pico correspondiente al carbono. El recubrimiento de grafeno sobre el substrato de Cu(111) presente en esta muestra según nuestras medidas de STM fue de 0.3 ML. Por otra parte, en la Figura 3.7b mostramos el espectro Auger adquirido sobre la misma muestra que se caracterizó mediante AES en la Figura 3.5b después de calentarla a 950°C durante 10 minutos. En él esta presente el pico de carbono a 272 eV. El recubrimiento de grafeno en esta muestra estimado mediante imágenes de STM fue de 0.5 ML.

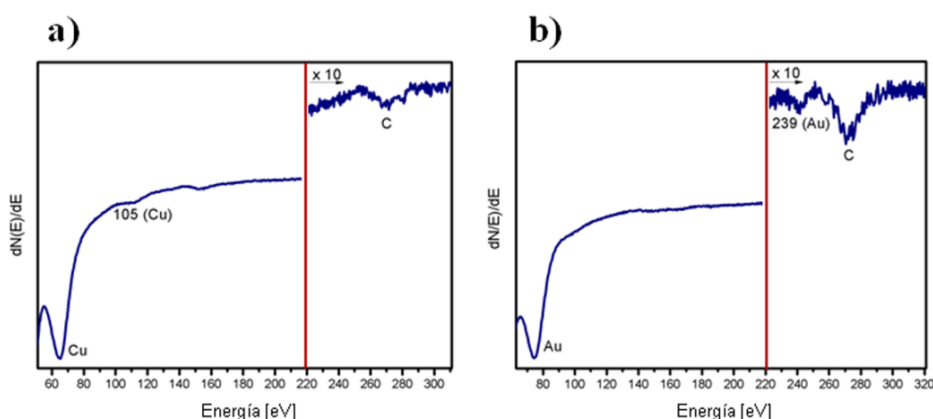


Figura 3.7. a) Espectro AES obtenido después de calentar 10 min a 930°C la muestra sobre la que se obtuvo el espectro AES de la Figura 3.4a. Este calentamiento dio lugar a la formación de 0.3 ML de grafeno sobre el substrato de Cu(111). **b)** Espectro Auger adquirido después de calentar la muestra sobre la que se realizó el espectro mostrado en la Figura 3.4b a 950°C durante 10 min. Con posterioridad a este calentamiento se observó la formación de 0.5 ML de grafeno sobre la superficie de Au(111)

3.1.4. Influencia de la irradiación con iones de etileno en la adsorción de especies con contenido de carbono.

Es importante señalar que la adsorción y posterior descomposición de moléculas de etileno con energías térmicas, es decir no aceleradas hacia la superficie, es despreciable incluso a las elevadas presiones parciales de 4×10^{-4} Torr a las que ha sido necesario mantener

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

el sistema de UHV durante la irradiación con etileno. Para comprobar esto expusimos la superficie caliente del metal bajo las mismas condiciones de temperatura y presión parcial de etileno en las que hemos realizado la irradiación de las muestras pero con el cañón de iones apagado. En tal caso, como se muestra en la Figura 3.8b, no se detectó carbono en la superficie del metal en nuestras medidas de AES incluso después de una hora de exposición. En particular, se observa que solamente aparece el pico asociado a las transiciones LVV del azufre con una energía de 152 eV como consecuencia de la segregación de azufre a la superficie desde el volumen debida al calentamiento prolongado durante tanto tiempo a altas temperaturas. Una comparación de este espectro AES con el de la Figura 3.5^a, que volvemos a representar para una mayor claridad en la Figura 3.8a, nos da una indicación de la eficacia del bombardeo con etileno en la adsorción de restos de hidrocarburo con contenido de carbono.

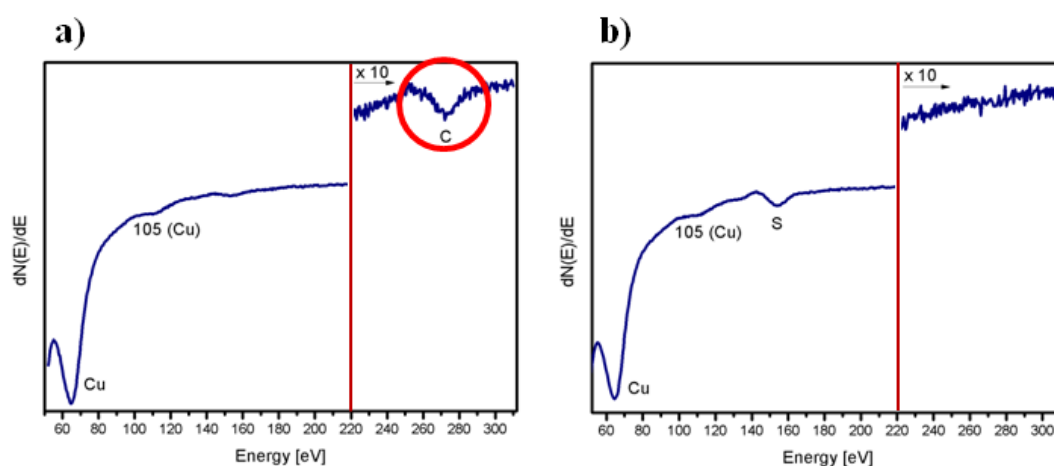


Figura 3.8. a) Espectro Auger adquirido después de la irradiación de una muestra de Cu(111) a 800°C durante 15 min con iones de etileno acelerados con una energía de 0.5 keV y una presión parcial de 4×10^{-4} Torr. En él se puede observar la presencia del pico asociado a la transición KVV del carbono con una energía de 272 eV. b) Espectro Auger adquirido sobre una muestra expuesta a las mismas condiciones de presión parcial de etileno y temperatura del sustrato empleadas en la irradiación con etileno de nuestras muestras pero con el cañón de iones apagado. En este caso no se detecta carbono en la superficie de Cu(111) incluso después de una hora de exposición.

3.2. Monocapa de grafeno crecida epitaxialmente sobre sustratos de Cu(111).

En la primera parte de esta sección se muestran los resultados obtenidos en la caracterización estructural mediante STM de las monocapas de grafeno crecidas con nuestro método sobre sustratos de Cu(111). Con anterioridad a nuestros experimentos, las monocapas de grafeno habían sido crecidas sobre sustratos de cobre policristalino mediante CVD a altas presiones [Li'09] así como sobre monocristales de Cu(111) en UHV a partir de técnicas basadas también en la descomposición de hidrocarburos [Gao'10, Zhao'11].

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

Posteriormente a nuestros experimentos también se han crecido monocapas de grafeno sobre monocristales de Cu(111) mediante deposición de átomos de carbono desde una fuente sólida [Nie'11, Walter'11]. En cualquier caso, con independencia del método de crecimiento todos los estudios realizados sobre monocristales de Cu(111), incluyendo el que se presenta en esta memoria, demuestran la existencia de varios patrones de moiré correspondientes a distintos dominios rotacionales, siendo el más común aquél en el que la red de grafeno se encuentra alineada con el substrato de Cu(111).

La sección concluye con el estudio realizado sobre la interacción entre el grafeno y el substrato metálico. Anteriormente a nuestros experimentos existían dos estudios de grafeno/Cu(111) realizados mediante STM. El primero de ellos proponía un desplazamiento de la posición del punto de Dirac hacia valores negativos a -350 mV con respecto del nivel de Fermi, si bien los autores señalaban la necesidad de medidas mediante ARPES que confirmasen el resultado [Gao'10]. Más tarde Jeon *et al.* demostraban que la masa efectiva de los electrones del estado de superficie del Cu(111) no presentaba grandes variaciones como consecuencia de la adsorción de la capa de grafeno [Jeon'11]. Tal y como se muestra en esta sección, las conclusiones que se extraen de nuestros resultados son compatibles con ambos trabajos sugiriendo, además, una transferencia de carga del estado de superficie del Cu(111) a las bandas del grafeno que podría explicar al desplazamiento observado en el punto de Dirac. Un trabajo posterior a nuestros experimentos [Martínez-Galera'11], realizado mediante ARPES por Walter *et al.*, confirma esta transferencia de carga del estado de superficie al grafeno [Walter'11].

3.2.1. Caracterización de la monocapa de grafeno crecido sobre la superficie de Cu(111).

La calidad de las muestras de grafeno sobre substratos de Cu(111) crecidas por nuestro método ha sido caracterizada a la escala atómica mediante STM y a nivel macroscópico mediante LEED. Según se muestra a continuación, los resultados obtenidos mediante ambas técnicas coinciden en que el método de crecimiento que acabamos de presentar proporciona superficies de grafeno de alta calidad en las que la capa de grafeno puede adoptar diferentes orientaciones con respecto de la red del substrato de Cu(111). De todas estas orientaciones la más frecuente es aquella en la que la capa de grafeno está rotada un ángulo muy pequeño con respecto a la red de la superficie de Cu(111). La presencia de diferentes orientaciones de la capa de grafeno respecto del substrato de Cu(111) es compatible con lo que se ha observado en otros sistemas grafeno-metal, tales como los mostrados en el capítulo anterior (Pt, Ir), en los que la monocapa de grafeno presenta una interacción débil con el substrato.

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

3.2.1.1. Caracterización mediante STM.

Nuestras medidas de STM confirman la existencia de diferentes patrones de moiré correspondientes a distintas orientaciones de la red del grafeno con respecto de la superficie de Cu(111). Sin embargo, nuestro nuevo método de crecimiento ha permitido la obtención de muestras de grafeno crecido epitaxialmente sobre substratos de Cu(111) en las que se observan de manera rutinaria grandes áreas que presentan un único patrón de moiré. A modo de ejemplo mostramos en la Figura 3.9 una imagen de STM adquirida sobre un área de $93 \times 93 \text{ nm}^2$ de una monocapa de grafeno crecido sobre una superficie de Cu(111). En ella se observa una región de grafeno de alta calidad que presenta una única superestructura correspondiente a un patrón de moiré con una periodicidad de 6.3 nm.

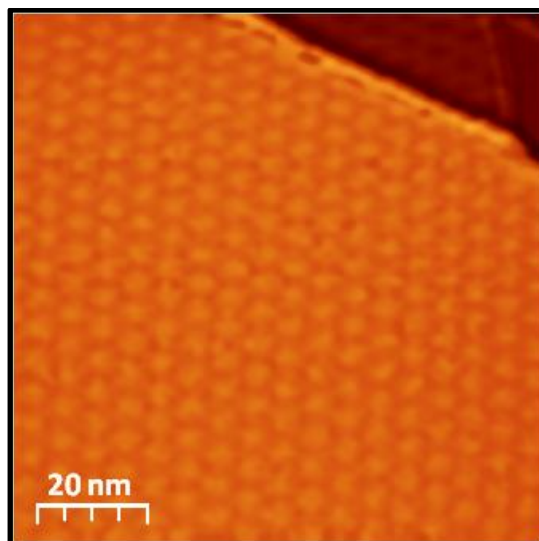


Figura 3.9. Imagen de STM adquirida sobre un área de $93 \times 93 \text{ nm}^2$ de una monocapa de grafeno de alta calidad crecida sobre un substrato de Cu(111) que presenta un patrón de moiré con una periodicidad de 6.3 nm. Parámetros de túnel: $I_T = 21 \text{ nA}$, $V_s = +110 \text{ mV}$.

A continuación describiremos dos de los patrones de moiré observados con una frecuencia mayor en nuestras medidas de STM:

- $(2\sqrt{151} \times 2\sqrt{151}) - R20.6^\circ$: En la Figura 3.10a se muestra una imagen de STM con resolución atómica que presenta un patrón de moiré con una periodicidad de 6.3 nm. Se trata del mismo patrón de moiré observado en la Figura 3.9 y ha sido el más comúnmente encontrado durante nuestros experimentos. En la Figura 3.10b proponemos un modelo estructural para él consistente en una superestructura con periodicidad $(2\sqrt{151} \times 2\sqrt{151}) - R20.6^\circ$ con respecto del substrato de Cu(111). Esta superestructura tiene lugar cuando las redes del grafeno y de la superficie del Cu(111) están rotadas entre sí un

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

ángulo de 0.8° . Además, para lograr la coincidencia de ambas redes, la red del grafeno se debería dilatar de modo que la periodicidad de la superestructura aumente un 0.2 % con respecto del valor que tendría si la capa de grafeno mantuviese el parámetro de red de 2.46 \AA . Según este modelo, el ángulo que forma la red del grafeno con la superperiodicidad es de 19.8° en buen acuerdo con la imagen de STM.

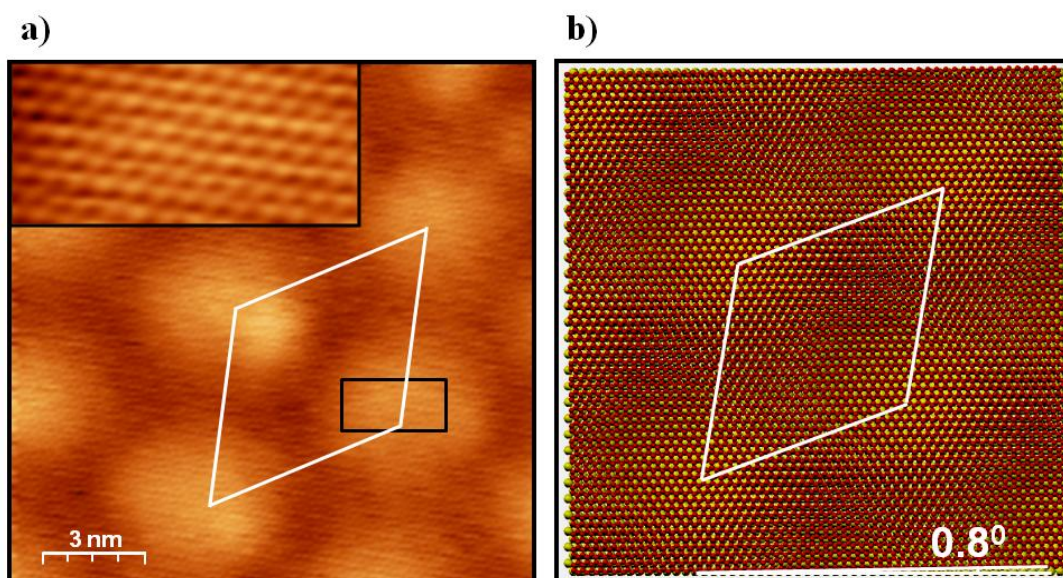


Figura 3.10. a) Imagen de STM en la que se aprecia el patrón de moiré observado con más frecuencia durante nuestros experimentos. Parámetros de túnel: $I_T = 21 \text{ nA}$, $V_s = +80 \text{ mV}$; tamaño: $15 \times 15 \text{ nm}^2$. **b)** Modelo esquemático para el patrón de Moiré observado en la Figura 3.10a. Consiste en una superred con periodicidad $(2\sqrt{151} \times 2\sqrt{151}) - R20.6^\circ$ con respecto de la red del Cu(111) que se obtiene cuando las redes del grafeno (en rojo) y de la superficie de Cu(111) (en amarillo) están rotadas entre sí un pequeño ángulo de 0.8° . La coincidencia de ambas redes se obtiene a través de una dilatación de la red del grafeno que da lugar a una dilatación total a lo largo de las direcciones de empaquetamiento de la superestructura del 0.2 %.

Es interesante señalar que esta misma estructura había sido previamente observada por Zhao *et al.* quienes, además, señalaban que ésta también había sido la más frecuentemente encontrada durante sus medidas [Zhao'11]. Sin embargo, estos autores atribuyeron su formación al alineamiento de la celda unidad de la red atómica de la capa de grafeno con la de la superficie de Cu(111). No obstante, la superposición de las redes del grafeno y del Cu(111) con un ángulo relativo de 0° daría lugar a una superestructura que, a su vez, se encontraría alineada con la red de átomos de carbono. Esto está en desacuerdo no solo con nuestras imágenes sino también con las propias imágenes obtenidas por Zhao *et al.* [Zhao'11].

- $(2\sqrt{13} \times 2\sqrt{13}) - R13.9^\circ$: En la Figura 3.11a se muestra una imagen de STM adquirida sobre una región de una superficie de grafeno/Cu(111) que presenta un patrón de moiré con una periodicidad en torno a 1.8 nm. El modelo estructural propuesto en la Figura 3.8b se

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

corresponde con una supercelda con periodicidad $(2\sqrt{13} \times 2\sqrt{13}) - R13.9^\circ$ respecto de la superficie de Cu(111) que se genera para una orientación relativa de 7.3° entre las redes del grafeno y del Cu(111). En este caso, para que la superestructura sea coincidente, la red del grafeno debería contraerse de modo que la periodicidad de la celda unidad se reduzca un 0.6 % de la longitud que tendría la misma si la capa de grafeno conservase el parámetro de red de 2.46 Å. Según este modelo el ángulo que forma la red del grafeno con respecto de la supercelda es de 6.6° en buen acuerdo con la imagen de STM mostrada en la Figura 3.11a.

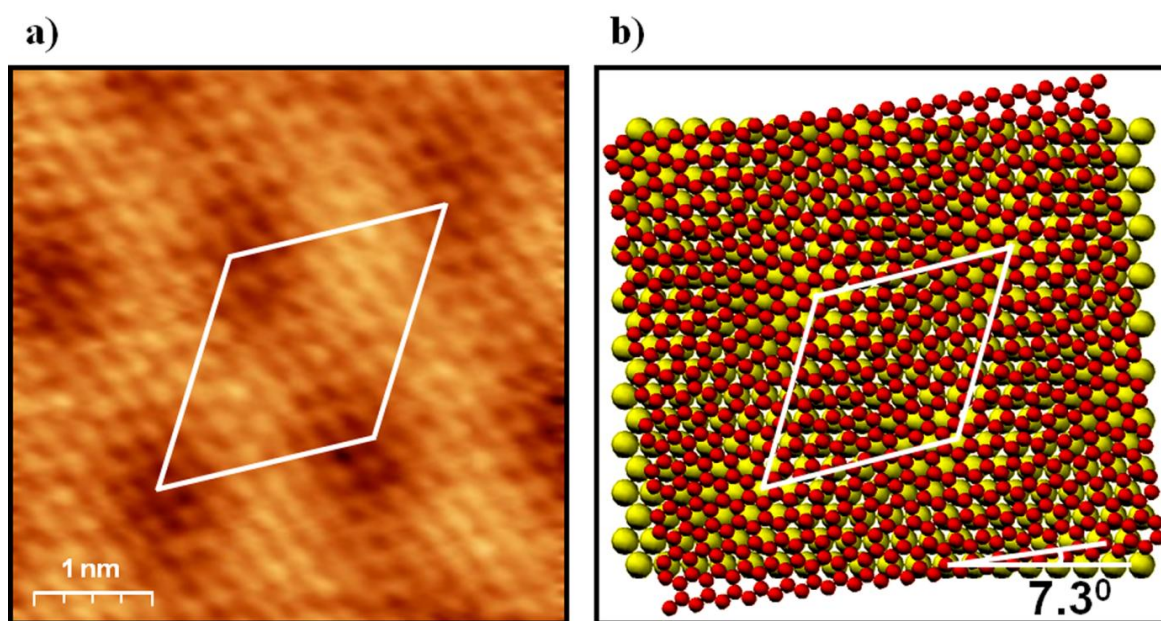


Figura 3.11. a) Imagen de STM en la que se observa un patrón de moiré frecuentemente encontrado en nuestros experimentos. Parámetros de túnel: $I_T = 22$ nA, $V_s = 50$ mV; tamaño: 4.6×4.6 nm². **b)** Modelo esquemático del patrón de moiré observado en la Figura 3.11a. En él una red de grafeno (en rojo) se superpone sobre una red de Cu(111) (en amarillo) con una rotación de 7.3° . La superred resultante tiene una periodicidad de $(2\sqrt{13} \times 2\sqrt{13}) - R13.9^\circ$ con respecto al sustrato de Cu(111). En ella, la red del grafeno se comprime de modo que su compresión total a lo largo de una de las direcciones de alta simetría de la superestructura es del 0.6%.

Es conveniente indicar que, aunque hemos representado los patrones de moiré que acabamos de describir mediante estructuras coincidentes, ambos podrían corresponder, en realidad, a superestructuras incommensuradas. Sin embargo, durante nuestros experimentos, no hemos encontrado ningún indicio que apunte en esta dirección.

Finalmente, las imágenes de STM de gran tamaño, como la que se muestra en la Figura 3.12, adquiridas sobre superficies de grafeno/Cu(111) presentan un aspecto similar a las que se obtienen en grafeno crecido sobre Pt(111) y sobre Ir(111) (véase Figura 2.26). En particular, pueden observarse también defectos extendidos con forma lineal y ramificada similares a los pliegues en la capa de grafeno que, como vimos en la sección anterior, se

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

forman durante el crecimiento de grafeno a altas temperaturas sobre las superficies de Pt(111) e Ir(111) [N'Diaye'09].

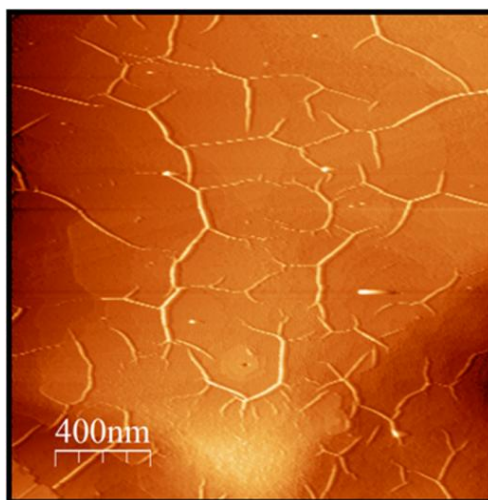


Figura 3.12. Imagen de STM adquirida sobre un área de $2.0 \times 2.0 \mu\text{m}^2$ de una superficie de grafeno crecido epitaxialmente sobre un sustrato de Cu(111). En ella se pueden apreciar defectos extendidos con un aspecto similar a los pliegues observados en capas de grafeno crecidas sobre Pt(111) e Ir(111). Parámetros de túnel: $I_T = 0.2 \text{ nA}$, $V_s = +1.2 \text{ V}$.

3.2.1.2. Caracterización mediante LEED.

El estudio cualitativo mediante LEED de la monocapa de grafeno/Cu(111), crecida empleando el método descrito en la sección 3.1, coincide con los resultados obtenidos con STM en la existencia de diferentes orientaciones de la red del grafeno con respecto del sustrato de Cu(111). En la Figura 3.13a mostramos un típico patrón de LEED adquirido sobre una muestra de grafeno crecido epitaxialmente sobre un sustrato de Cu(111). Además, en la Figura 3.13b se muestra un dibujo esquemático del patrón de LEED de la Figura 3.13a con la finalidad de facilitar su comprensión. Podemos observar que, junto con los seis puntos asociados a la periodicidad atómica de la superficie de Cu(111), se aprecia un segmento con poca intensidad en torno a 0° , correspondiente a un parámetro de red ligeramente menor que el del sustrato de Cu(111). Teniendo en cuenta que la periodicidad del grafeno (parámetro de red 2.46 \AA) es algo menor que la del Cu(111) (parámetro de red 2.56 \AA), este segmento podría, por tanto, estar asociado con la periodicidad de la capa de grafeno indicando que ésta puede adoptar un continuo de orientaciones en torno a 0° con respecto del sustrato. En todas nuestras medidas de STM se observó que predominaba la orientación correspondiente al patrón de moiré con superestructura $(2\sqrt{151} \times 2\sqrt{151}) - R20.6^\circ$ en la cual la red del grafeno está rotada 0.8° con respecto a la red de la superficie de Cu(111). Por tanto, teniendo en cuenta la similitud en las periodicidades del grafeno y del Cu(111), es razonable pensar que

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

los segmentos debidos a las orientaciones de la capa de grafeno alineadas o formando un pequeño ángulo con respecto del sustrato metálico aparecen superpuestos con los correspondientes puntos asociados a la periodicidad de la superficie de Cu(111). Estos resultados son consistentes con otras medidas de LEED, publicadas recientemente, realizadas en muestras de grafeno crecido por CVD a presiones atmosféricas sobre superficies de Cu(111) a 900°C crecidas sobre sustratos de zafiro [Hu'12] y en superficies de grafeno crecido por deposición de átomos de carbono desde una fuente de grafito sobre monocristales de Cu(111) [Walter'11].

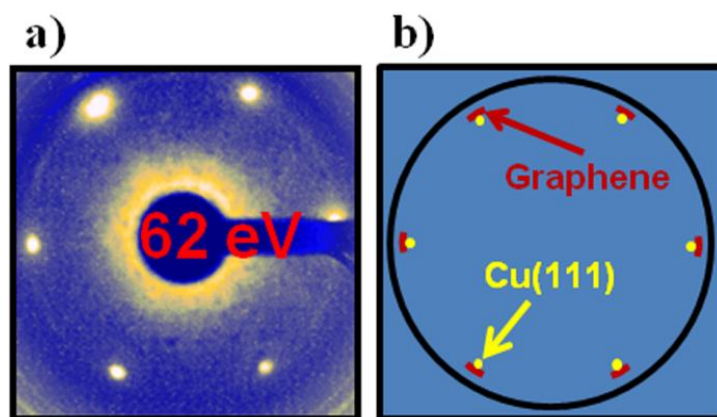


Figura 3.13. a) Diagrama de LEED adquirido con una energía del haz de iones de 62 eV sobre una muestra de grafeno crecido epitaxialmente sobre un sustrato de Cu(111). Se aprecian unos segmentos con una intensidad débil en orientaciones de la capa de grafeno en torno a 0°. Los segmentos de la capa de grafeno con orientación alineada o formando pequeños ángulos con el sustrato de Cu(111) se encuentran superpuestos con los puntos asociados a la periodicidad de la superficie de Cu(111). **b)** Representación esquemática del patrón de LEED mostrado en la Figura 3.13a.

3.2.2. Estudio de la interacción entre el grafeno y el sustrato de Cu(111).

En el estudio que hemos realizado mediante STM sobre la interacción entre el grafeno y el sustrato de Cu(111) hemos encontrado evidencias que sugieren una débil interacción entre ambos. A continuación pasamos a describirlas.

- **Patrón de interferencia $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-R30^\circ$ debido a la dispersión de los portadores de carga de la capa de grafeno:** Una primera evidencia de esta débil interacción grafeno-metal se muestra en la Figura 3.14 que presenta una imagen de STM con resolución atómica medida a baja temperatura (40 K) sobre una región de una monocapa de grafeno crecida sobre una superficie de Cu(111). En ella se observa una protuberancia brillante rodeada por una modulación periódica cuya amplitud disminuye con la distancia y con una periodicidad de $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-R30^\circ$ ($R3$ a partir de ahora) con respecto de la red del grafeno.

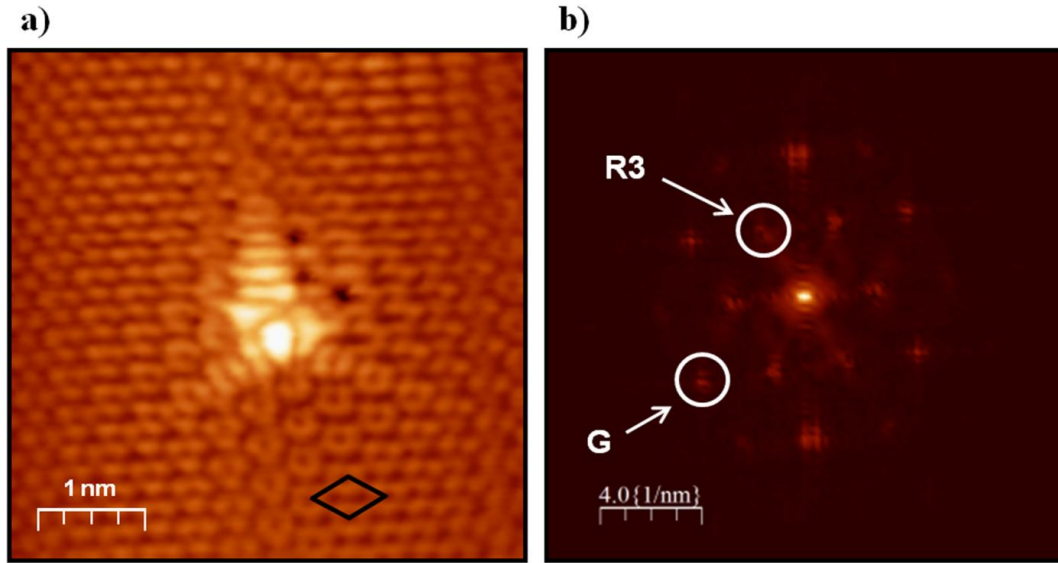


Figura 3.14. a) Imagen de STM con resolución atómica medida a 40 K en una región de grafeno sobre Cu(111) donde se observa un defecto puntual así como el patrón R3 debido a la dispersión inter-valles (*intervalley scattering*) en la capa de grafeno. La celda unidad del patrón R3 está dibujada en negro. Parámetros de túnel: $I_T = 0.2$ nA, $V_s = 100$ mV; tamaño: 4.7×4.7 nm². b) Transformada de Fourier de la imagen anterior. En ella se observan tanto los puntos asociados al patrón R3 como los correspondientes a la periodicidad del grafeno.

Este tipo de modulaciones R3 de la (LDOS) es similar a la que se esperaría en grafeno ideal en los alrededores de un defecto puntual como consecuencia de la dispersión de los portadores de carga entre estados pertenecientes a valles distintos de la estructura electrónica del grafeno [Mallet'07]. Para ilustrar de manera intuitiva la presencia de este patrón R3 hemos elaborado el esquema mostrado en la Figura 3.15. En él los puntos de la red del espacio recíproco del grafeno se representan en azul oscuro de modo que el hexágono dibujado en naranja se corresponde con la primera zona de Brillouin. Según vimos en el capítulo anterior, para bajas energías las bandas de valencia y de conducción presentan simetría cónica en torno a los puntos K y K' de la primera zona de Brillouin. Entonces, las superficies de energía constante en el espacio recíproco son circunferencias centradas en K y K' que representamos en azul. Por tanto, un portador de carga en un estado inicial con vector de onda Bloch k_{ini} que incide contra un defecto de dimensiones atómicas presente en la red del grafeno puede sufrir dos tipos diferentes de dispersión elástica. Por una parte, éste puede ser dispersado a otro estado definido por el vector k_{fin} perteneciente al mismo cono dando lugar a lo que se conoce como dispersión intra-valle (*intravalley scattering*). Por el contrario, el portador de carga incidente puede también ser dispersado a un estado con vector k_{fin} perteneciente a otro cono dando lugar a lo que se conoce como dispersión inter-valles (*intervalley scattering*). Dado que los conos están centrados en los puntos K y K' que se encuentran en posiciones de R3, la superposición de todos los procesos de scattering intravalley produce un patrón consistente en anillos centrados en las posiciones asociadas con la periodicidad R3. Del mismo modo, la

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

interferencia constructiva de todas las posibles dispersiones de portadores de carga de un estado a otro de un cono diferente da lugar al patrón R3.

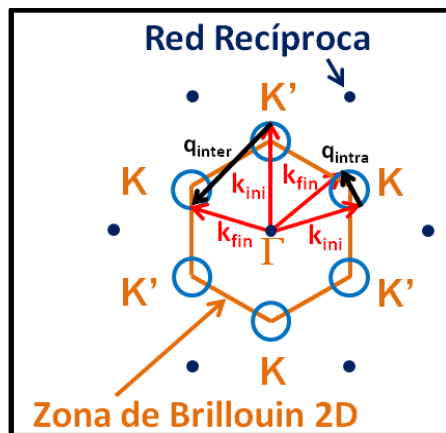


Figura 3.15. a) Representación esquemática que ilustra los diferentes tipos de dispersión elástica que pueden sufrir los portadores de carga en grafeno ideal. La superposición de todos los procesos de dispersión entre estados de diferentes conos da lugar a un patrón R3 como el observado en la Figura 3.14. Del mismo modo la superposición de todos los procesos de dispersión entre estados pertenecientes a los mismos conos daría lugar a un anillo centrado en cada punto asociado con la periodicidad R3.

Estos patrones R3 asociados con impurezas de tamaño atómico han sido observados con una extensión considerable (es decir, una gran longitud de decaimiento) en algunos sistemas de tipo grafeno mediante imágenes de STM adquiridas a bajos voltajes, las cuales son una medida de la LDOS al nivel de Fermi [Mizes'89, Kelly'96, Ruffieux'00, Mallet'07, Rutter'07, Brihuega'08, Ugeda'10]. En particular, éstos han sido observados en capas de grafeno bien desacopladas de sus substratos tales como la última capa de un substrato de HOPG o el grafeno crecido epitaxialmente sobre substratos de SiC. Por tanto, en analogía con las conclusiones extraídas para estos sistemas, la existencia de patrones R3 bien extendidos observados en nuestras imágenes de STM alrededor de defectos puntuales en grafeno epitaxial sobre Cu(111) puede ser explicada como una consecuencia directa de la débil interacción entre el grafeno y el metal. En cambio, en el caso del grafeno/Pt(111), que aún siendo un sistema grafeno-metal débilmente interactuante presenta una interacción grafeno-substrato mayor que en los casos anteriormente citados, la situación es completamente diferente. En particular, en un trabajo experimental muy reciente realizado por algunos miembros de nuestro grupo, entre los que se incluye el autor de la presente memoria, junto con el grupo de teoría de Física de la Materia Condensada del Prof. Rubén Pérez se ha observado que la modulación R3 presenta una extensión mucho menor. De hecho es interesante señalar que en el caso del grafeno/Pt(111) la modulación R3 está tan poco extendida que solamente se aprecia en la transformada de Fourier de imágenes de STM que presentan una elevada densidad de vacantes atómicas [Ugeda'11a, Ugeda'11b].

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

- **Ondas estacionarias debidas a la dispersión de los electrones del estado de superficie del Cu(111) observadas a través de la capa de grafeno:** Es bien conocido que las superficies de Cu(111) y Au(111) presentan un estado de superficie de tipo Schokley. Los electrones en dichos estados se comportan como un gas bidimensional de electrones libres que cuando se encuentran con algún defecto presente en la superficie parte de ellos son dispersados coherentemente generando patrones de interferencia cuántica. Dichos patrones de interferencia se conocen como ondas estacionarias ya que se traducen en una modulación espacial de la densidad local de estados observada en imágenes de STM adquiridas a bajos potenciales [Crommie'93, Hasegawa'93, Sprunger'97]. A partir de este tipo de imágenes se puede estimar el valor del vector de Fermi k_F tanto en el espacio real midiendo la longitud de onda de Fermi λ_F ($k_F = \pi/\lambda_F$) como a partir del contorno de Fermi en el espacio recíproco obtenido mediante la transformada de Fourier de la imagen. A modo de ejemplo mostramos en la Figura 3.16a una imagen de STM adquirida a bajos potenciales en la que se observan los patrones de interferencia tanto paralelamente a los escalones como alrededor de defectos presentes en la superficie de Cu(111). Del corte transversal indicado en la Figura 3.16a y representado en la Figura 3.16b se extrae una longitud de onda de Fermi $\lambda_F = 14.8 \pm 0.8 \text{ \AA}$ que corresponde a un vector de Fermi $k_F = 0.21 \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$. Por otra parte, la transformada de Fourier de una imagen de STM adquirida a bajos potenciales donde también se observan las ondas estacionarias se muestra en la Figura 3.16c. De ella se estima, de nuevo, un valor $k_F = 0.21 \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$. Este valor del vector de Fermi obtenido mediante ambas formas está en perfecto acuerdo con el valor de 0.215 \AA^{-1} que cabría esperar para una superficie de Cu(111) limpia [Reinert'01].

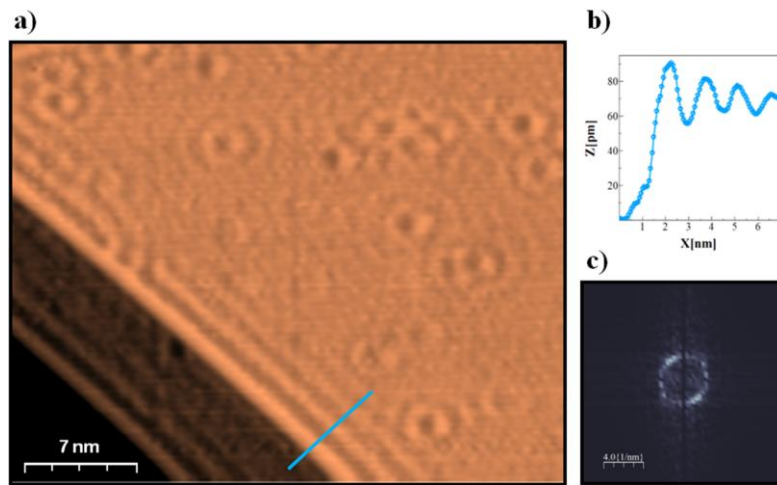


Figura 3.16. a) Imagen de STM medida a 40 K en una región de una superficie de Cu(111) en la que se observan los patrones de ondas estacionarias tanto en las inmediaciones de los escalones como alrededor de defectos presentes en la superficie. Parámetros de túnel: $I_T = 0.2 \text{ nA}$, $V_s = -69 \text{ mV}$; tamaño: $34 \times 27 \text{ nm}^2$. b) Perfil de topografía señalado en azul en la imagen a). c) Transformada de Fourier de una imagen similar a la mostrada en a) en la que también se observan ondas estacionarias.

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

Una evidencia adicional de esta débil interacción entre el grafeno y la superficie de Cu(111) puede obtenerse mediante imágenes de STM adquiridas a bajos potenciales, como la mostrada en la Figura 3.17, en las que se observan a través de la capa de grafeno las ondas estacionarias procedentes de la superficie de Cu(111). En este tipo de imágenes se observan patrones de ondas estacionarias similares a las resultantes de la interferencia cuántica de los electrones de los estados de superficie de las superficies metálicas limpias. En este punto conviene destacar que los estados de superficie de los metales nobles han sido observados también a través de monocapas de materiales poco interactuantes como átomos de gases raros [Andreev'04], materiales aislantes como el NaCl [Repp'04] o moléculas aromáticas [Nicoara'06, Ziroff'09]. En todos esos casos, debido a la baja interacción existente, la banda del estado de superficie del sustrato original presenta ligeras modificaciones consistentes en pequeños cambios del vector de Fermi k_F .

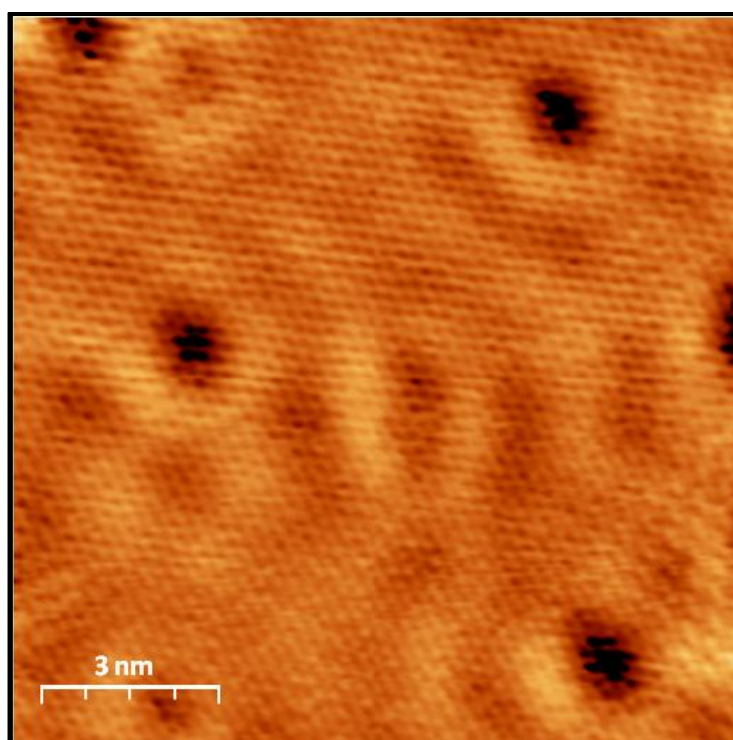


Figura 3.17. Imagen de STM con resolución atómica en una región de una superficie de grafeno/Cu(111) medida a una temperatura de 40 K. A través de la capa de grafeno podemos observar los patrones de ondas estacionarias debidos a la dispersión de los electrones del estado de superficie del sustrato de Cu(111). Parámetros de túnel: $I_T = 2.7$ nA, $V_s = 60$ mV; tamaño: 12×12 nm².

Mediante transformadas de Fourier de imágenes adquiridas a bajos potenciales de túnel como la observada en la Figura 3.18 hemos estimado el valor del vector de Fermi. Por una parte, lo hemos obtenido mediante el radio promedio medido en el contorno de Fermi observado en la transformada de Fourier de imágenes de STM. Por otra parte, también lo

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

hemos estimado a partir de la longitud de onda de Fermi medida en el espacio real en las ondas estacionarias presentes alrededor de los escalones. El valor de $k_F = 0.18 \pm 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ que hemos obtenido por ambos métodos es más pequeño que el esperado de 0.215 \AA^{-1} para la superficie de Cu(111) limpio [Reinert'01]. Recientemente ha sido publicado que la masa efectiva de los portadores de carga del estado de superficie del Cu(111) permanece prácticamente sin cambios después de la adsorción sobre dicha superficie de la capa de grafeno [Jeon'11]. Esto, junto con nuestra observación de un menor valor del vector de Fermi, sugiere un ligero desplazamiento con respecto al nivel de Fermi hacia energías más altas de la banda del estado de superficie (véase Figura 3.19). Este pequeño desplazamiento hacia energías mayores podría contribuir al desplazamiento hacia valores negativos del punto de Dirac observado mediante STS [Gao'10] y ARPES [Walter'11] en la monocapa de grafeno crecida sobre Cu(111).

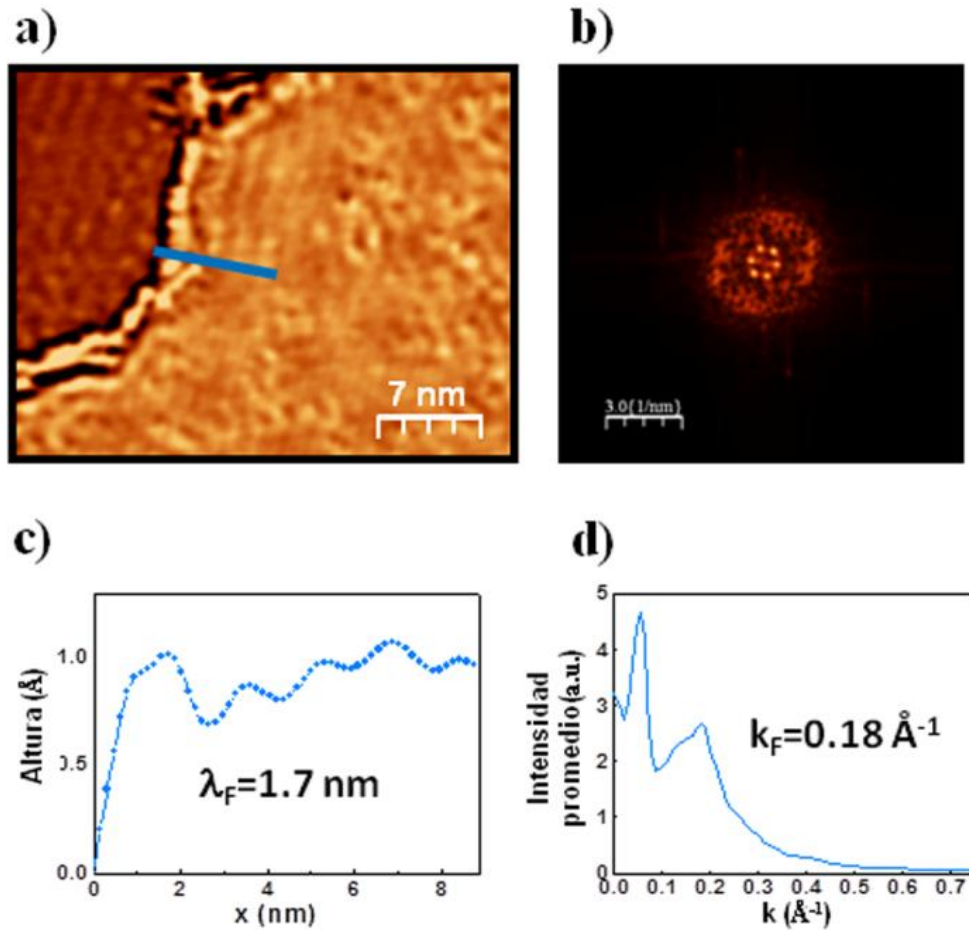


Figura 3.18. **a)** Imagen de STM adquirida en una región de una superficie de grafeno/Cu(111) a 40 K. En ella se pueden observar los patrones de ondas estacionarias debidos a la dispersión de los electrones del estado de superficie del sustrato de Cu(111). Parámetros de túnel: $I_T = 3 \text{ nA}$, $V_s = 100 \text{ mV}$; tamaño: $33 \times 27 \text{ nm}^2$. **b)** Transformada de Fourier realizada en la terraza superior situada en la parte derecha de la imagen. **c)** Perfil a lo largo de la línea azul de la Figura 3.18 a). **d)** Distribución radial promedio de la transformada de Fourier mostrada en b).

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

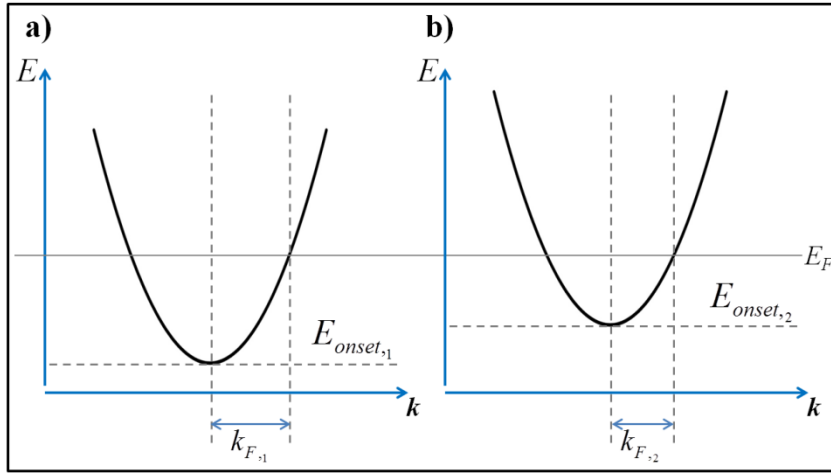


Figura 3.19. Ilustración esquemática de la variación de k_F en una banda con dispersión parabólica debido a un desplazamiento rígido de ésta con respecto del nivel de Fermi lo que equivaldría a considerar que la masa efectiva no varía. Podemos observar cómo el desplazamiento hacia energías más altas de la banda del estado de superficie ($E_{onset,1} < E_{onset,2}$) hace que disminuya el vector de Fermi ($k_{F,2} < k_{F,1}$).

A continuación vamos a analizar si el desplazamiento de la banda del estado de superficie del Cu(111), que correspondería al valor de k_F medido experimentalmente con STM, es consistente con el desplazamiento en sentido opuesto en energía de la posición del punto de Dirac observado por Walter *et. al.* mediante ARPES [Walter'11]. En otras palabras, vamos a estudiar si el número de electrones, que según nuestro valor de k_F , abandonan el estado de superficie del Cu(111) se corresponde con el número de electrones, que según el desplazamiento del punto de Dirac estimado por ARPES, llegan a las bandas del grafeno. Para ello comenzaremos estimando el número de electrones que se deben perder para que el desplazamiento de la banda del estado de superficie del Cu(111) sea compatible con el valor que hemos estimado del vector de Fermi una vez que se adsorbe la capa de grafeno. Teniendo en cuenta que el estado de superficie del Cu(111) presenta dispersión parabólica, la superficie de Fermi será una circunferencia de radio k_F . Entonces, si, por simplicidad, hacemos el estudio a 0 K, todos los posibles valores del vector de onda correspondientes a estados ocupados pertenecen al área del espacio recíproco dada por πk_F^2 (véase Figura 3.20). Dado que el área del espacio recíproco ocupada por cada valor posible del vector de onda viene dada por $(2\pi/L)^2$, donde L es la longitud del sólido macroscópico, el número de electrones que se pierden en el metal por unidad de área vendrá dado por

$$N = 2 \frac{1}{4\pi} (k_{F,2}^2 - k_{F,1}^2) = \frac{1}{2\pi} (k_{F,2}^2 - k_{F,1}^2) = \frac{1}{2\pi} (0.18^2 - 0.215^2) = -2.20 \times 10^{-3} \text{ electrones/\AA}^2$$

donde el factor 2 tiene en cuenta el hecho de que para cada valor posible del vector de onda existen dos estados asociados al espín del electrón. El signo negativo indica que son electrones que se pierden del estado de superficie del Cu(111).

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

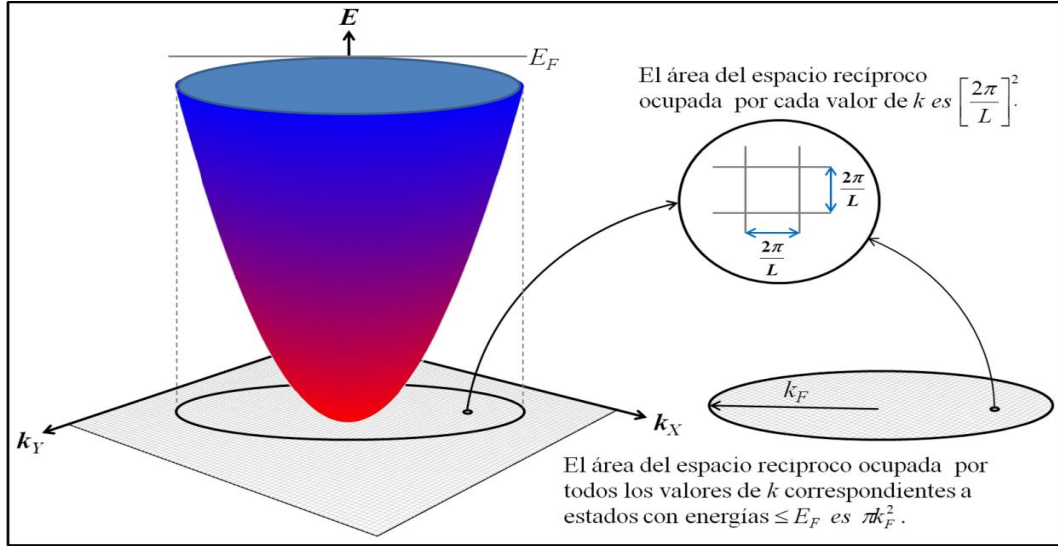


Figura 3.20. Representación esquemática de la banda del estado de superficie del Cu(111). En ella se observa cómo el área del espacio recíproco ocupada por un valor de k viene dada por $(2\pi/L)^2$, donde L es la longitud del sólido macroscópico. Del mismo modo, la proyección de la banda en el espacio recíproco nos dice que el área ocupada por todos los valores del vector de onda k que componen la banda es πk_F^2 .

El error en este tipo de estimación es enorme (del orden del 100 %). A pesar de ello, tiene interés el continuar con la comparación, teniendo en cuenta, ahora, el desplazamiento en energía en el grafeno. En el caso del grafeno ideal la relación de dispersión de los portadores de carga vendrá dada por $E = \hbar v_F k$. Sin embargo, teniendo en cuenta que los resultados de ARPES sugieren un desplazamiento del punto de Dirac hacia valores negativos de -0.3 eV la relación de dispersión puede escribirse como $E = \hbar v_F k - E_{shift}$ con $E_{shift} = -0.3$ eV. Entonces, debido a la simetría cónica de esta relación de dispersión, las superficies de energía constante se corresponderán con circunferencias centradas en los puntos K y K'. Por lo tanto, todos los electrones que llegan a la capa de grafeno se encuentran en una circunferencia del espacio recíproco con radio $k_F = \frac{|E_{shift}|}{\hbar v_F} = 4.56 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ de manera que el número de electrones transferidos hacia la capa de grafeno por unidad de área sería

$$N = 2 \cdot 2 \frac{\pi k_F^2}{4\pi^2} = \frac{k_F^2}{\pi} = 6.62 \times 10^{-4} \text{ electrones/\AA}^2$$

donde un factor 2 tiene en cuenta el hecho de que para cada valor posible de k existen dos estados asociados al espín del electrón y el otro está asociado a la degeneración de las bandas del grafeno.

Podemos, por tanto, observar cómo el número que estimamos para los electrones que abandonan el estado de superficie del Cu(111) es mayor que el número de electrones que gana el grafeno. Esto parece sugerir que los efectos tanto en la banda del estado de superficie del

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

Cu(111) como en las bandas del grafeno debidos a la adsorción de la capa de grafeno sobre el substrato de Cu(111) podrían ser algo más profundos que simples desplazamientos rígidos. Sin embargo, es preciso señalar que ambos valores se encuentran dentro del error experimental presente en nuestras medidas de STM al que habría que añadir también el error en la estimación del desplazamiento del punto de Dirac llevada a cabo por Walter *et al.* En este sentido conviene señalar que en dichas medidas de ARPES, debido al elevado desorden rotacional que tal y como los mismos autores reconocen está presente en esas muestras de grafeno/Cu(111), los valores obtenidos podrían estar sujetos a un error considerable.

Finalmente, imágenes de alta resolución como la que se muestra en la Figura 3.17 revelan que las ondas estacionarias asociadas al substrato de Cu(111) pueden ser observadas en imágenes de STM al mismo tiempo que la periodicidad atómica de la capa de grafeno adsorbida sobre él. Esto nos ha permitido observar que muchos de los defectos presentes en la superficie de Cu(111), los cuales dan lugar a los patrones de interferencia en la superficie del metal, no generan patrones de interferencia en la capa de grafeno. Tal y como hemos comentado estos patrones son una marca de procesos de dispersión de los portadores de carga del grafeno, los cuales juegan un importante papel en las propiedades de transporte. Por tanto, podemos decir que muchos de los defectos presentes en la superficie del metal no actúan como centros de dispersión para las cuasipartículas pertenecientes a la capa de grafeno. Por consiguiente, la ausencia de patrones de dispersión alrededor de defectos presentes en el substrato de Cu(111) implica que no se espera que esos defectos afecten fuertemente a la movilidad de los portadores de carga de la capa de grafeno.

3.3. Monocapa de grafeno crecida epitaxialmente sobre substratos de Au(111).

El método presentado en la sección 3.1 nos ha permitido el crecimiento de grafeno, por primera vez, sobre substratos bien caracterizados de Au(111). Es importante señalar que la baja reactividad de este material hace ineficaces otros métodos basados en la descomposición térmica de hidrocarburos en los que, según vimos en el capítulo anterior, el substrato metálico debe actuar como catalizador de dicha descomposición. En la sección 3.3.1 mostramos los resultados que hemos obtenido en la caracterización de nuestras muestras de grafeno/Au(111) mediante STM y LEED. Finalmente, en la sección 3.3.2 se resumen nuestros resultados de espectroscopía de efecto túnel (STS) relacionados con el estudio de la interacción entre el grafeno y la superficie de Au(111), material muy utilizado en la realización de contactos eléctricos en grafeno.

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

3.3.1. Caracterización de nuestras muestras de grafeno/Au(111).

La caracterización mediante STM y LEED nos ha permitido confirmar la formación de la monocapa de grafeno crecida epitaxialmente sobre las superficies de Au(111). Al mismo tiempo, hemos sido también capaces de demostrar la presencia de diferentes orientaciones de la red de grafeno con respecto del sustrato de Au(111), circunstancia que apunta en la dirección de una débil interacción grafeno-metal.

3.3.1.1. Caracterización mediante STM.

La Figura 3.21a muestra una imagen de STM adquirida sobre un área de $53 \times 41 \text{ nm}^2$ donde se observan varias regiones de grafeno (en rojo) crecido epitaxialmente sobre un sustrato de Au(111) (en amarillo). La reconstrucción $(22 \times \sqrt{3})$ o *herringbone*, característica de la superficie de Au(111) limpio, puede observarse en el área sin recubrir. Por otra parte, en las regiones de grafeno hemos encontrado de forma rutinaria zonas relativamente grandes y libres de defectos que presentan la estructura de tipo panal de abeja con la periodicidad del grafeno. Esta estructura de tipo panal de abeja puede observarse en la Figura 3.21b donde se muestra una imagen de STM con resolución atómica obtenida sobre una región de grafeno/Au(111). Con el fin de facilitar la interpretación de esta imagen se ha superpuesto en ella un anillo que representa las posiciones de los átomos de carbono.

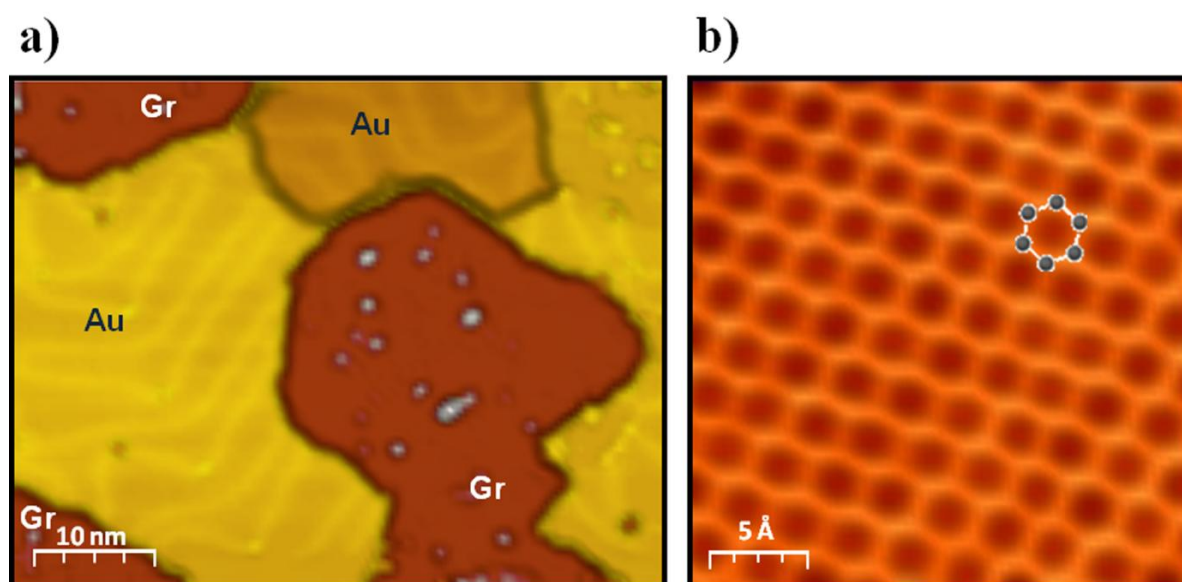


Figura 3.21. a) Imagen de STM adquirida sobre un área de $53 \times 41 \text{ nm}^2$ en la que se observan tres islas de grafeno crecido epitaxialmente sobre una superficie de Au(111). En las zonas sin recubrimiento de grafeno se observa la reconstrucción *herringbone* característica de la superficie de Au(111). Parámetros de túnel: $I_T = 0.5 \text{ nA}$, $V_s = 500 \text{ mV}$. b) Imagen de STM adquirida sobre un área libre de defectos de una capa de grafeno crecido epitaxialmente sobre una superficie de Au(111). En ella se observa la estructura del tipo panal de abeja característica del grafeno. Parámetros de túnel: $I_T = 21 \text{ nA}$, $V_s = 30 \text{ mV}$; tamaño: $2.5 \times 2.5 \text{ nm}^2$.

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

A gran escala, el grado de perfección encontrado no es tan alto como el que observamos en el caso del grafeno/Cu(111) ya que, según se aprecia en la Figura 3.21a, la monocapa de grafeno/Au(111) presenta algunos defectos. Muchos de ellos podrían ser burbujas de tamaño nanométrico debidas a pliegues en la capa de grafeno similares a los que, según se vio en el capítulo anterior, se forman sobre otros metales como el Pt(111) [N'Diaye'09, Levy'10] y el Ir(111) [N'Diaye'09].

Al igual que hicimos en el caso del grafeno/Cu(111) hemos realizado mediante STM un estudio de las posibles orientaciones de la capa de grafeno con respecto de la superficie de Au(111). Como resultado de ello, hemos encontrado capas de grafeno rotadas alrededor de 3° y 25° con respecto del substrato de Au(111). Según veremos en la sección 3.3.1.3, ambas orientaciones son consistentes con nuestras medidas realizadas a una escala macroscópica mediante LEED.

La Figura 3.22 muestra una imagen de STM con resolución atómica en la que se observa de manera simultánea una región de grafeno junto con la parte superior de una terraza de la superficie de Au(111). A partir de esta imagen medimos un ángulo de 25° entre las redes del grafeno y de la superficie de Au(111).

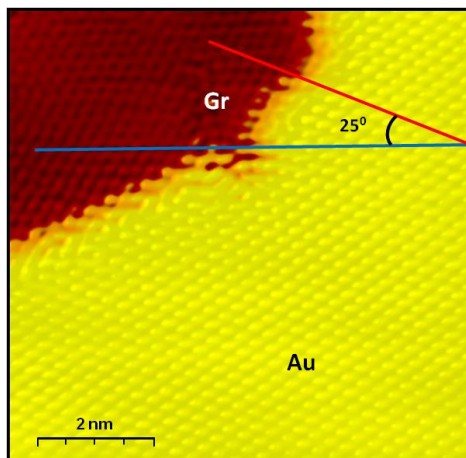


Figura 3.22. Imagen de STM con resolución atómica en una región de grafeno, situada en la parte superior izquierda, y sobre un área de la superficie de Au(111), en la parte inferior de la imagen. La línea azul está alineada con la red del grafeno mientras que la línea roja indica una de las direcciones de alta simetría de la red de la superficie de Au(111). Ambas líneas forman un ángulo de 25° . Parámetros de túnel: $I_T = 20$ nA, $V_s = 30$ mV; tamaño: 7.8×7.8 nm².

Por otra parte, en algunas de nuestras medidas de STM hemos podido identificar un patrón de moiré con una periodicidad en torno a 1.8 nm que mostramos en la imagen con resolución atómica de la Figura 3.23a. En la Figura 3.23b proponemos un modelo para este patrón de moiré consistente en una superestructura con periodicidad $(\sqrt{37} \times \sqrt{37}) - R25.3^\circ$ con

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

respecto de la red de la superficie del Au(111) según el cual las redes del grafeno y del Au(111) se encuentran rotadas entre sí un ángulo de 3.5° . La coincidencia de ambas redes se produciría cuando la red del grafeno se dilate de modo que la longitud de la supercelda aumente un 1.7 % del valor que tendría si el parámetro de red del grafeno no cambiase debido a su adsorción sobre el sustrato de Au(111). Por último, a partir de este modelo se extrae que el ángulo que forma esta superestructura con respecto de la red del grafeno es de 21.8° , que según podemos observar en la Figura 3.23a, está en buen acuerdo con las medidas de STM.

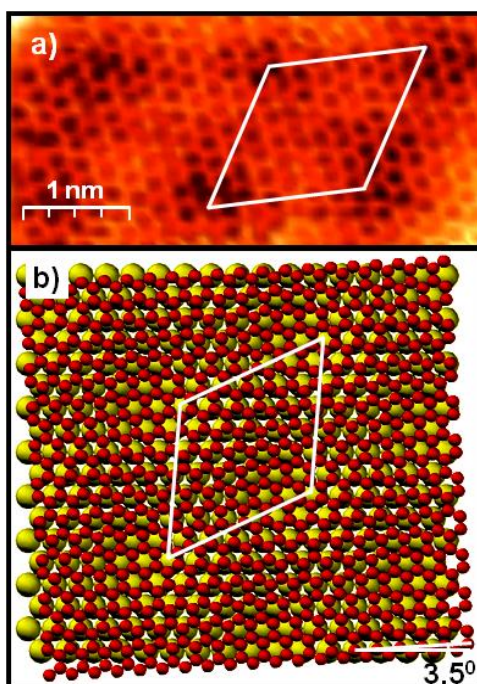


Figura 3.23. a) Imagen de STM con resolución atómica adquirida sobre un área de una superficie de grafeno crecido epitaxialmente sobre un sustrato de Au(111). En ella se aprecia un patrón de moiré. Parámetros de túnel: $I_T = 0.5$ nA, $V_s = 220$ mV; tamaño: 4.3×2.2 nm². b) Dibujo esquemático del modelo para el patrón de moiré observado en la Figura 3.23a. Según este modelo las redes de grafeno y Au(111) están rotadas entre sí un ángulo de 3.5° y dan lugar a la superestructura con periodicidad $(\sqrt{37} \times \sqrt{37}) - R25.3^\circ$ con respecto de la red de la superficie del Au(111).

3.3.1.3. Caracterización mediante LEED.

El estudio que hemos llevado a cabo mediante LEED nos ha proporcionado otra prueba de la existencia de diferentes orientaciones de la capa de grafeno con respecto del sustrato de Au(111). En la Figura 3.24a se muestra un patrón de LEED obtenido sobre una muestra de grafeno/Au(111). En la Figura 3.24b se muestra un dibujo esquemático de dicho patrón de LEED con el objetivo de facilitar su comprensión. Por una parte, se observan unos segmentos casi alineados con los puntos relacionados con la periodicidad de la red de la superficie de Au(111). Estos segmentos son compatibles con la rotación de 3.5° que se deduce a partir del

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

modelo que propusimos para la superestructura observada en la Figura 3.23. Del mismo modo se observan también unos segmentos cerca de las direcciones que forman un ángulo de 30° con respecto de la red del Au(111). Dichos segmentos son consistentes con la orientación en torno a 25° obtenida mediante imágenes de STM como la que se muestra en la Figura 3.22.

Finalmente, es interesante señalar que la existencia de dominios rotacionales con ángulos en torno a 3° y 25° es consistente con observaciones experimentales realizadas con posterioridad a nuestros experimentos [Wofford'12]. En ese caso el crecimiento de grafeno sobre la superficie de Au(111) se realizó mediante deposición de átomos de carbono desde una fuente sólida.

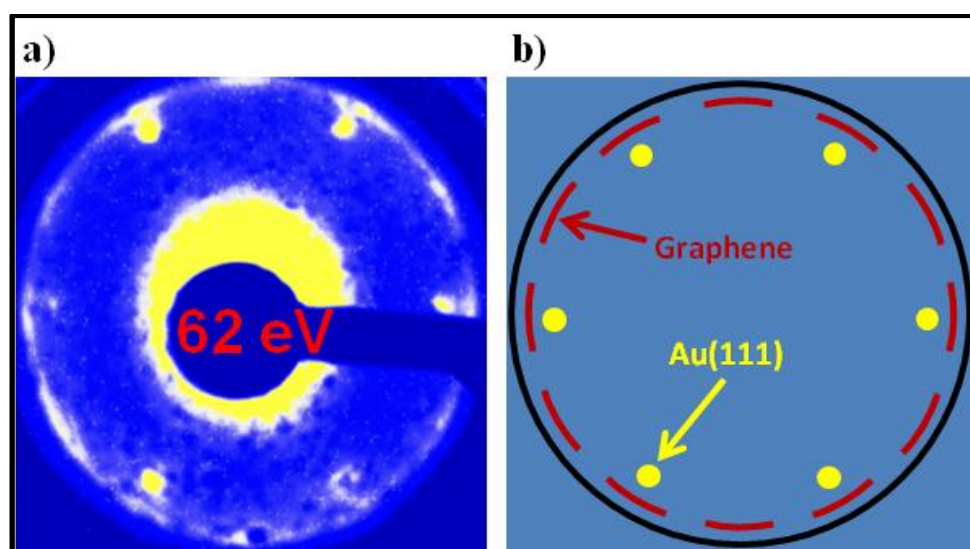


Figura 3.24. Caracterización mediante LEED de las monocapas de grafeno crecidas sobre sustratos de Au(111). **a)** Patrón de LEED adquirido a 62 eV sobre una muestra de grafeno/Au(111). **b)** Dibujo esquemático del patrón de LEED mostrado en a).

3.3.2. Estudio de la interacción entre el grafeno y el sustrato de Au(111).

El crecimiento de grafeno sobre superficies de Au(111) bien caracterizadas nos ha permitido, por primera vez, estudiar las propiedades electrónicas de la intercara grafeno/Au(111), un paso fundamental para entender y optimizar las propiedades del contacto del grafeno con un material tan comúnmente usado en contactos como es el oro. Este estudio, llevado a cabo mediante espectroscopía de efecto túnel, que según veremos a continuación nos ha proporcionado evidencias que sugieren una débil interacción grafeno-metal, se ha centrado en los siguientes aspectos:

- **Observación a través de la capa de grafeno de las ondas estacionarias debidas a la dispersión de los electrones del estado de superficie del Au(111):** Al igual que en el caso

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

del grafeno/Cu(111), hemos observado también, a través de la capa de grafeno, las ondas estacionarias procedentes del estado de superficie del Au(111). En este caso, el vector de Fermi estimado a partir de imágenes de STM medidas a bajos potenciales de túnel como la que se muestra en la Figura 3.25 es $0.17 \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$. Al igual que hicimos en el caso del grafeno/Cu(111) este valor ha sido estimado, tanto a partir de la longitud de onda de Fermi medida en las ondas estacionarias presentes en torno a escalones, como a partir de la transformada de Fourier de las imágenes. Es interesante señalar que el resultado que hemos obtenido está en perfecto acuerdo con el de 0.167 \AA^{-1} que se esperaría para la superficie limpia de Au(111) [Reinert'01]. Ello sugiere que no debe existir un desplazamiento significativo con respecto al nivel de Fermi en la banda del estado de superficie del Au(111) ni tampoco en la posición del punto de Dirac.

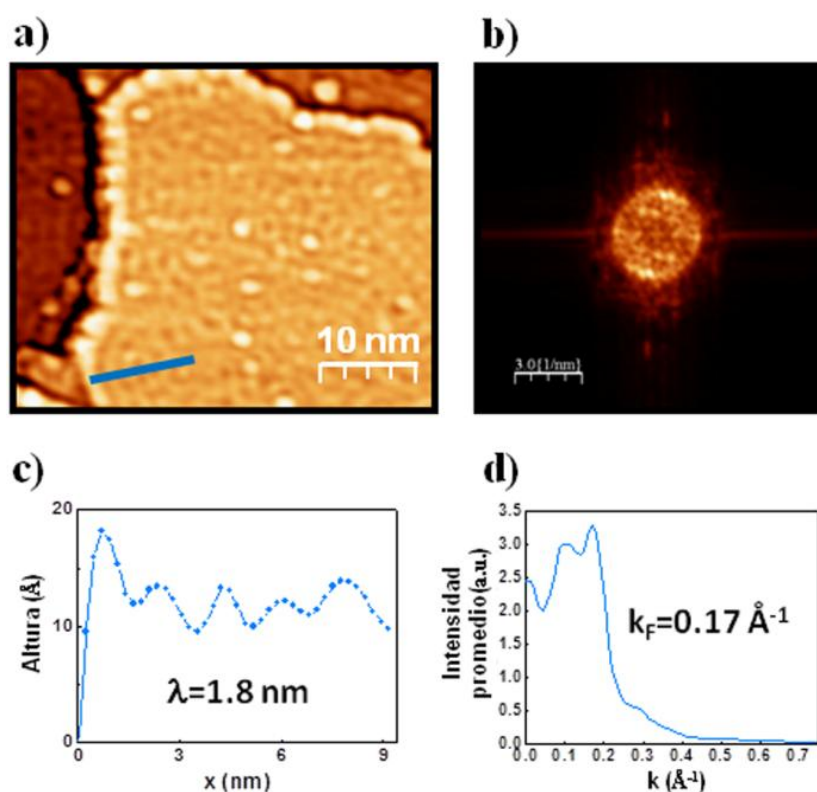


Figura 3.25. **a)** Imagen de STM adquirida en una región de una superficie de grafeno/Au(111) a 40 K. En ella podemos observar los patrones de ondas estacionarias debidos a la dispersión de los electrones del estado de superficie del sustrato de Au(111). Parámetros de túnel: $I_T = 2 \text{ nA}$, $V_s = 100 \text{ mV}$; tamaño: $43 \times 35 \text{ nm}^2$. **b)** Transformada de Fourier realizada en la terraza superior situada en la parte derecha de la imagen mostrada en la Figura 3.25a. **c)** Perfil a lo largo de la línea azul de la Figura 3.25 a). **d)** Distribución radial promedio de la transformada de Fourier mostrada en b).

- **Curvas dI/dV vs. V :** Más información sobre la estructura electrónica de la capa de grafeno adsorbida sobre superficies de Au(111) ha sido obtenida mediante medidas de conductancia diferencial en función del voltaje de túnel. La Figura 3.26a muestra dos curvas

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

de conductancia diferencial adquiridas a temperatura ambiente de forma consecutiva y con la misma punta microscópica sobre las regiones de la superficie de Au(111) y de grafeno indicadas mediante las flechas. El espectro de referencia medido en una terraza de Au(111) relativamente estrecha mostrado en la Figura 3.26a (puntos amarillos), presenta el esperado incremento en la LDOS asociado con el estado de superficie del Au(111) en aproximadamente -0.5 eV, lo cual asegura la calidad de la punta. En dicho espectro se observa también un mínimo a voltajes positivos con una anchura considerable debido posiblemente al confinamiento electrónico dentro de la terraza. Por otra parte, el espectro medido en la región de grafeno (línea roja) muestra la característica forma de V que debería observarse para una capa de grafeno libre con un mínimo muy cercano al nivel de Fermi. Este tipo de medidas de STS ha sido realizado de manera reproducible con distintas puntas y preparaciones de la muestra. En la Figura 3.26b mostramos a modo de ejemplo otro par de curvas dI/dV medidas esta vez a 40 K en una terraza grande de Au(111) y con la misma punta microscópica en una región de grafeno. Todas nuestras curvas realizadas sobre monocapas de grafeno/Au(111) son consistentes con las representadas en rojo en las Figuras 3.26 a y b, que muestran una LDOS con un mínimo en torno al nivel de Fermi acompañado por un aumento aproximadamente lineal como se esperaría en una capa de grafeno libre. Ello sugiere que este mínimo puede asociarse con el punto de Dirac de la estructura electrónica del grafeno, indicando que no existe una transferencia de carga apreciable entre la capa de grafeno y la superficie de Au(111).

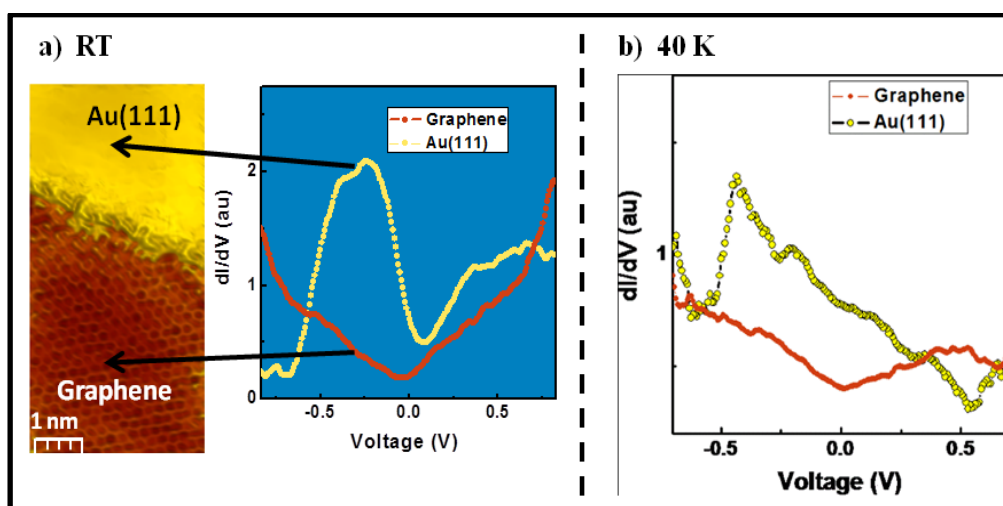


Figura 3.26. a) Curvas de conductancia diferencial obtenidas por diferenciación numérica de curvas I/V adquiridas de forma consecutiva a temperatura ambiente en las zonas indicadas por las flechas sobre una terraza de Au(111) y en una zona de grafeno/Au(111). b) Curvas de conductancia diferencial obtenidas por diferenciación numérica de curvas I/V adquiridas a 40 K de forma consecutiva en una zona de Au(111) y en una zona de grafeno. Las curvas realizadas en Au(111) muestran el estado de superficie del Au(111) en -0.5 V. Las curvas realizadas en grafeno muestran un mínimo alrededor del nivel de Fermi y un aumento aproximadamente lineal según nos alejamos del mismo. Este mínimo podría estar relacionado con el punto de Dirac de la monocapa de grafeno adsorbida sobre el sustrato de Au(111).

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

Esta es la primera medida experimental de la posición del punto de Dirac para la monocapa de grafeno crecida epitaxialmente sobre superficies de Au(111) y, de nuevo, apunta a una interacción extremadamente baja entre el grafeno y el sustrato de Au(111). Este resultado está en buen acuerdo con cálculos teóricos, los cuales predicen pequeños desplazamientos del punto de Dirac con respecto al nivel de Fermi [Giovannetti'08, Khomyakov'09, Hamada'10, Vanin'10], y con medidas experimentales realizadas con fotoemisión resuelta en ángulo para grafeno crecido sobre sustratos de Ru(0001) [Enderlein'10], Ni(111) [Varykhalov'08, Varykhalov'10] y SiC [Gierz'10] con oro intercalado. En esos estudios se muestra que es posible desacoplar electrónicamente el grafeno del sustrato intercalando la apropiada cantidad de oro.

Es interesante comparar nuestras medidas de conductancia diferencial realizadas en grafeno/Au(111) con las que se han obtenido en otros tipos de superficies de grafeno. En la Figura 3.27 mostramos junto con una de nuestras curvas adquiridas en grafeno/Au(111), otras tres curvas adquiridas por el Dr. Miguel Moreno Ugeda [Ugeda'11a] sobre una superficie de HOPG, una superficie de grafeno crecido sobre un sustrato de SiC y una superficie de grafeno crecido sobre Pt(111).

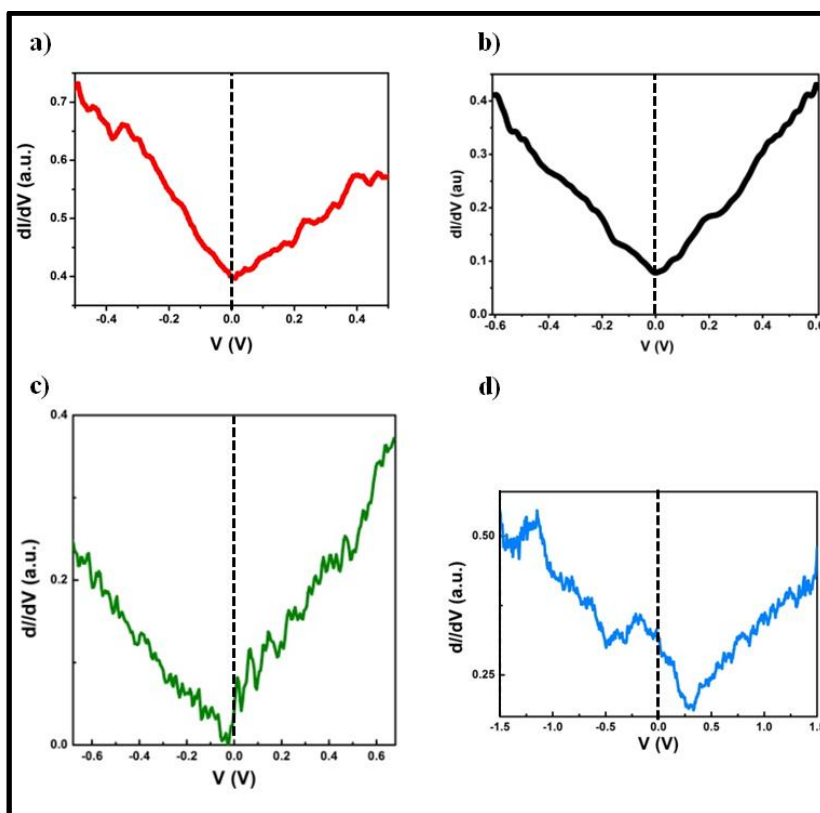


Figura 3.27. a) y b) Curvas de conductancia diferencial obtenidas por diferenciación numérica de curvas I/V adquiridas sobre superficies de a) grafeno/Au(111) y b) HOPG. Curvas de conductancia diferencial obtenidas con un *lock-in* a 6K sobre c) una muestra de grafeno/SiC(000-1) y d) una región de una superficie de grafeno/Pt(111) que presentaba el patrón de moiré con periodicidad 3x3 con respecto al grafeno.

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

Las curvas representadas en los paneles a, b y c de la Figura 3.27 presentan un aspecto similar con un mínimo en torno al nivel de Fermi y un aumento más o menos lineal a medida que nos alejamos de éste. Podemos, por tanto, afirmar que nuestras medidas realizadas en la intercara grafeno/Au(111) muestran una LDOS similar a la que se ha obtenido en capas de grafeno bien desacopladas de sus respectivos sustratos tales como la superficie de HOPG y la de grafeno/SiC(000-1). En cambio, vemos que la situación es diferente si comparamos estas curvas con una obtenida en grafeno/Pt(111), que, aún tratándose de uno de los sistemas grafeno-metal más débilmente interactuantes, presenta una interacción grafeno-sustrato mayor que en los casos anteriores. En particular, se observa que la curva sigue presentando una forma de V característica de los espectros en grafeno pero en la que el mínimo asociado con el punto de Dirac se encuentra desplazado con respecto del nivel de Fermi en torno a +300 mV. Esto indica que podría tener lugar una transferencia de carga apreciable entre el grafeno y el metal.

Con este estudio de la interacción entre la capa de grafeno y la superficie de Au(111) se da por finalizado el capítulo 3.

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

Referencias

- [Amini'10] Amini, S.; Garay, J.; Liu, G. X.; Balandin, A. A.; Abbaschian, R. "Growth of large-area graphene films from metal-carbon melts". *Journal of Applied Physics* **2010**, 108, 094321.
- [Andreev'04] Andreev, T.; Barke, I.; Hovel, H. "Adsorbed rare-gas layers on Au(111): Shift of the Shockley surface state studied with ultraviolet photoelectron spectroscopy and scanning tunneling spectroscopy". *Physical Review B* **2004**, 70, 205426.
- [Bae'10] Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X. F.; Park, J. S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Kim, H. R.; Song, Y. I.; Kim, Y. J.; Kim, K. S.; Ozyilmaz, B.; Ahn, J. H.; Hong, B. H.; Iijima, S. "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes". *Nature Nanotechnology* **2010**, 5, 574.
- [Brihuega'08] Brihuega, I.; Mallet, P.; Bena, C.; Bose, S.; Michaelis, C.; Vitali, L.; Varchon, F.; Magaud, L.; Kern, K.; Veuillen, J. Y. "Quasiparticle Chirality in Epitaxial Graphene Probed at the Nanometer Scale". *Physical Review Letters* **2008**, 101, 206802.
- [Crommie'93] Crommie, M. F.; Lutz, C. P.; Eigler, D. M. "Imaging standing waves in a 2-dimensional electron-gas". *Nature* **1993**, 363, 524.
- [Enderlein'10] Enderlein, C.; Kim, Y. S.; Bostwick, A.; Rotenberg, E.; Horn, K. "The formation of an energy gap in graphene on ruthenium by controlling the interface". *New Journal of Physics* **2010**, 12, 033014.
- [Gao'10] Gao, L.; Guest, J. R.; Guisinger, N. P. "Epitaxial Graphene on Cu(111)". *Nano Letters* **2010**, 10, 3512.
- [Garaj'10] Garaj, S.; Hubbard, W.; Golovchenko, J. A. "Graphene synthesis by ion implantation". *Applied Physics Letters* **2010**, 97, 183103.
- [Gierz'10] Gierz, I.; Suzuki, T.; Weitz, R. T.; Lee, D. S.; Krauss, B.; Riedl, C.; Starke, U.; Hochst, H.; Smet, J. H.; Ast, C. R.; Kern, K. "Electronic decoupling of an epitaxial graphene monolayer by gold intercalation". *Physical Review B* **2010**, 81, 235408.
- [Giovannetti'08] Giovannetti, G.; Khomyakov, P. A.; Brocks, G.; Karpan, V. M.; van den Brink, J.; Kelly, P. J. "Doping graphene with metal contacts". *Physical Review Letters* **2008**, 101, 0268034.
- [Hamada'10] Hamada, I.; Otani, M. "Comparative van der Waals density-functional study of graphene on metal surfaces". *Physical Review B* **2010**, 82, 153412.
- [Hasegawa'93] Hasegawa, Y.; Avouris, P. "Direct observation of standing-wave formation at surface steps using scanning tunneling spectroscopy". *Physical Review Letters* **1993**, 71, 1071.
- [Hu'12] Hu, B. S.; Ago, H.; Ito, Y.; Kawahara, K.; Tsuji, M.; Magome, E.; Sumitani, K.; Mizuta, N.; Ikeda, K.; Mizuno, S. "Epitaxial growth of large-area single-layer graphene over Cu(111)/sapphire by atmospheric pressure CVD". *Carbon* **2012**, 50, 57.
- [Jeon'11] Jeon, I.; Yang, H.; Lee, S. H.; Heo, J.; Seo, D. H.; Shin, J.; Chung, U. I.; Kim, Z. G.; Chung, H. J.; Seo, S. "Passivation of Metal Surface States: Microscopic Origin for Uniform Mono layer Graphene by Low Temperature Chemical Vapor Deposition". *Acs Nano* **2011**, 5, 1915.
- [Kelly'96] Kelly, K. F.; Sarkar, D.; Hale, G. D.; Oldenburg, S. J.; Halas, N. J. "Threefold electron scattering on graphite observed with C-60-adsorbed STM tips". *Science* **1996**, 273, 1371.
- [Khomyakov'09] Khomyakov, P. A.; Giovannetti, G.; Rusu, P. C.; Brocks, G.; van den Brink, J.; Kelly, P. J. "First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals". *Physical Review B* **2009**, 79, 195425.
- [Levy'10] Levy, N.; Burke, S. A.; Meaker, K. L.; Panlasigui, M.; Zettl, A.; Guinea, F.; Neto, A. H. C.; Crommie, M. F. "Strain-Induced Pseudo-Magnetic Fields Greater Than 300 Tesla in Graphene Nanobubbles". *Science* **2010**, 329, 544.

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

[Li'09] Li, X. S.; Cai, W. W.; An, J. H.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D. X.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils". *Science* **2009**, 324, 1312.

[Liu'11] Liu, N.; Fu, L.; Dai, B. Y.; Yan, K.; Liu, X.; Zhao, R. Q.; Zhang, Y. F.; Liu, Z. F. "Universal Segregation Growth Approach to Wafer-Size Graphene from Non-Noble Metals". *Nano Letters* **2011**, 11, 297.

[Mallet'07] Mallet, P.; Varchon, F.; Naud, C.; Magaud, L.; Berger, C.; Veuillen, J. Y. "Electron states of mono- and bilayer graphene on SiC probed by scanning-tunneling microscopy". *Physical Review B* **2007**, 76, 041403(R).

[Mizes'89] Mizes, H. A.; Foster, J. S. "Long-Range Electronic Perturbations Caused by Defects Using Scanning Tunneling Microscopy". *Science* **1989**, 244, 559.

[N'Diaye'09] N'Diaye, A. T.; van Gastel, R.; Martinez-Galera, A. J.; Coraux, J.; Hattab, H.; Wall, D.; zu Heringdorf, F. J. M.; Horn-von Hoegen, M.; Gomez-Rodriguez, J. M.; Poelsema, B.; Busse, C.; Michely, T. "In situ observation of stress relaxation in epitaxial graphene". *New Journal of Physics* **2009**, 11, 113056.

[Nicoara'06] Nicoara, N.; Roman, E.; Gomez-Rodriguez, J. M.; Martin-Gago, J. A.; Mendez, J. "Scanning tunneling and photoemission spectroscopies at the PTCD/Au(111) interface". *Organic Electronics* **2006**, 7, 287.

[Nie'11] Nie, S.; Wofford, J. M.; Bartelt, N. C.; Dubon, O. D.; McCarty, K. F. "Origin of the mosaicity in graphene grown on Cu(111)". *Physical Review B* **2011**, 84, 155425.

[Novoselov'04] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. "Electric field effect in atomically thin carbon films". *Science* **2004**, 306, 666.

[Martinez-Galera'11] A. J. Martinez-Galera, I. Brihuega and J. M. Gomez-Rodriguez. "Ethylene Irradiation: A New Route to Grow Graphene on Low Reactivity Metals". *Nano Letters* **11**, 3576 (2011).

[Otero'10] Otero, G.; Gonzalez, C.; Pinardi, A. L.; Merino, P.; Gardonio, S.; Lizzit, S.; Blanco-Rey, M.; Van de Ruit, K.; Flipse, C. F. J.; Mendez, J.; de Andres, P. L.; Martin-Gago, J. A. "Ordered Vacancy Network Induced by the Growth of Epitaxial Graphene on Pt(111)". *Physical Review Letters* **2010**, 105, 216102.

[Reina'09] Reina, A.; Jia, X. T.; Ho, J.; Nezich, D.; Son, H. B.; Bulovic, V.; Dresselhaus, M. S.; Kong, J. "Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition". *Nano Letters* **2009**, 9, 30.

[Reinert'01] Reinert, F.; Nicolay, G.; Schmidt, S.; Ehm, D.; Hufner, S. "Direct measurements of the L-gap surface states on the (111) face of noble metals by photoelectron spectroscopy". *Physical Review B* **2001**, 63, 115415.

[Repp'04] Repp, J.; Meyer, G.; Rieder, K. H. "Snell's law for surface electrons: Refraction of an electron gas imaged in real space". *Physical Review Lett.* **2004**, 92, 036803.

[Ruffieux'00] Ruffieux, P.; Groning, O.; Schwaller, P.; Schlapbach, L.; Groning, P. "Hydrogen atoms cause long-range electronic effects on graphite". *Physical Review* **2000**, 84, 4910.

[Rutter'07] Rutter, G. M.; Crain, J. N.; Guisinger, N. P.; Li, T.; First, P. N.; Stroscio, J. A. "Scattering and interference in epitaxial graphene". *Science* **2007**, 317, 219.

[Sprunger'97] Sprunger, P. T.; Petersen, L.; Plummer, E. W.; Laegsgaard, E.; Besenbacher, F. "Giant Friedel oscillations on the beryllium(0001) surface". *Science* **1997**, 275, 1764.

[Tian'98] Tian, C.; Vidal, C. R. "Cross sections of electron impact ionization of ethylene". *Chemical Physics Letters* **1998**, 288, 499.

[Ugeda'10] Ugeda, M. M.; Brihuega, I.; Guinea, F.; Gomez-Rodriguez, J. M. "Missing Atom as a Source of Carbon Magnetism". *Physical Review Letters* **2010**, 104, 096804.

Capítulo 3: Grafeno sobre Cu(111) y Au(111)

[Ugeda'11a] Ugeda, M. M. "Microscopía y Espectroscopía de efecto túnel de baja temperatura en condiciones de UHV: Desarrollo de un sistema de 4K y estudio del impacto de defectos puntuales en grafeno." Universidad Autónoma de Madrid, 2011.

[Ugeda'11b] Ugeda, M. M.; Fernandez-Torre, D.; Brihuega, I.; Pou, P.; Martinez-Galera, A. J.; Perez, R.; Gomez-Rodriguez, J. M. "Point Defects on Graphene on Metals". *Physical Review Letters* **2011**, *107*, 116803.

[Vanin'10] Vanin, M.; Mortensen, J. J.; Kelkkanen, A. K.; Garcia-Lastra, J. M.; Thygesen, K. S.; Jacobsen, K. W. "Graphene on metals: A van der Waals density functional study". *Physical Review B* **2010**, *81*, 081408.

[Varykhalov'08] Varykhalov, A.; Sanchez-Barriga, J.; Shikin, A. M.; Biswas, C.; Vescovo, E.; Rybkin, A.; Marchenko, D.; Rader, O. "Electronic and Magnetic Properties of Quasifreestanding Graphene on Ni". *Physical Review Letters* **2008**, *101*, 157601.

[Varykhalov'10] Varykhalov, A.; Scholz, M. R.; Kim, T. K.; Rader, O. "Effect of noble-metal contacts on doping and band gap of graphene". *Physical Review B* **2010**, *82*, 121101.

[Walter'11] Walter, A. L.; Nie, S.; Bostwick, A.; Kim, K. S.; Moreschini, L.; Chang, Y. J.; Innocenti, D.; Horn, K.; McCarty, K. F.; Rotenberg, E. "Electronic structure of graphene on single-crystal copper substrates". *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 195443.

[Wofford'12] Wofford, J. M.; Starodub, E.; Walter, A. L.; Nie, S.; Bostwick, A.; Bartelt, N. C.; Thürmer, K.; Rotenberg, E.; McCarty, K. F.; Dubon, O. D. "Extraordinary epitaxial alignment of graphene islands on Au (111): toward single-crystal growth". *arXiv:1202.0561v1* **2012**.

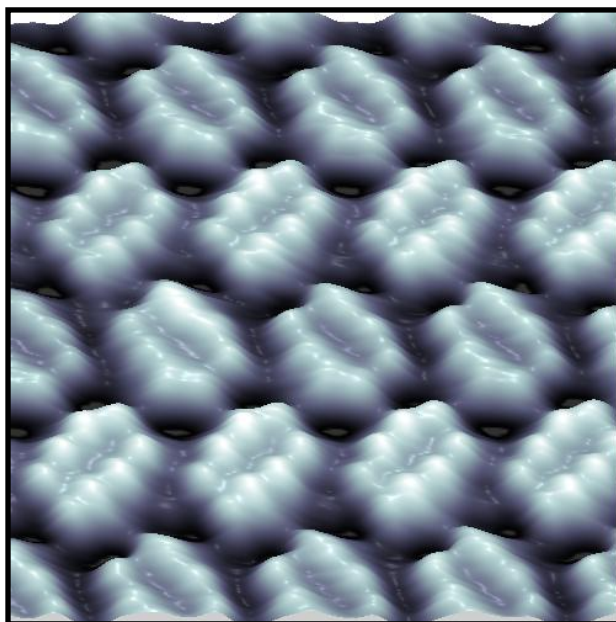
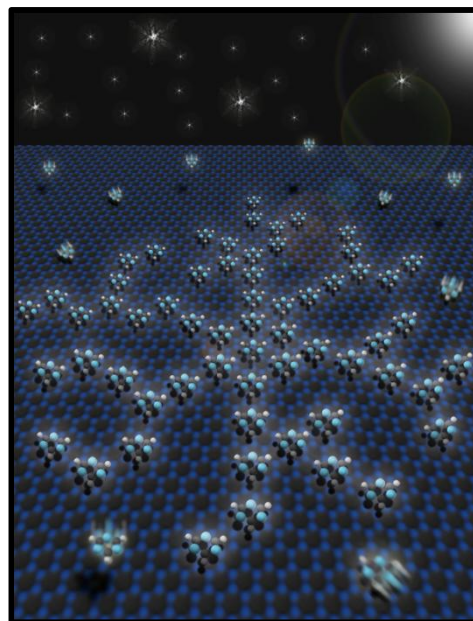
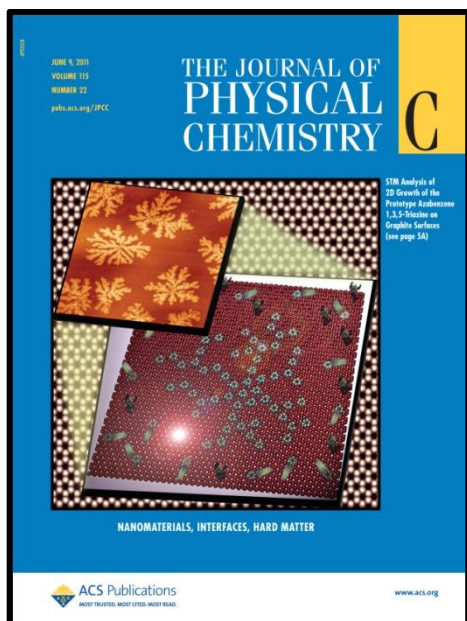
[Yu'98] Yu, H.; Leung, K. T. "Generation of "stabilized" surface species by low-energy interactions of ethylene ions with O- or N-precovered Cu(100) at room temperature". *Surface Science* **1998**, *401*, 269.

[Yu'99] Yu, H.; Leung, K. T. "Electronic and vibrational electron energy loss studies of the formation of SiO₂ and carbonaceous layers on Si(111)7 x 7 by thermal and ion-assisted deposition techniques". *Surface Science* **1999**, *432*, 245.

[Zhao'11] Zhao, L.; Rim, K. T.; Zhou, H.; He, R.; Heinz, T. F.; Pinczuk, A.; Flynn, G. W.; Pasupathy, A. N. "Influence of copper crystal surface on the CVD growth of large area monolayer graphene". *Solid State Communications* **2011**, *151*, 509.

[Ziroff'09] Ziroff, J.; Gold, P.; Bendounan, A.; Forster, F.; Reinert, F. "Adsorption energy and geometry of physisorbed organic molecules on Au(111) probed by surface-state photoemission". *Surface Science* **2009**, *603*, 354.

Capítulo 4: Crecimiento de moléculas orgánicas sobre HOPG y grafeno/Pt(111).



Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDa en grafeno

Como ya se ha explicado en capítulos anteriores, el grafeno es considerado un firme candidato a jugar un importante papel en una tecnología futura. Sin embargo, a la hora de intentar incorporarlo en dispositivos reales será necesario combinarlo con otros materiales. Con esta finalidad resulta imprescindible el estudio del efecto que la interacción con esos materiales pueda tener en la estructura electrónica del grafeno. En relación con este aspecto, cabe recordar que la influencia de la interacción de algunas superficies metálicas con la capa de grafeno fue discutida en los dos capítulos anteriores. Más concretamente se comentó que esta interacción con algunas superficies de ciertos metales de transición como las de Ni(111), Ru(0001) o Rh(111) producía un cambio radical en la estructura electrónica del grafeno. En cambio, se vio que otras superficies metálicas como las de Pt(111), Ir(111), Cu(111) o Au(111) producían solamente leves cambios que consistían principalmente en desplazamientos del punto de Dirac debidos a la transferencia de carga entre el grafeno y el metal. De manera adicional se ha observado experimentalmente mediante ARPES que algunas de estas superficies como la de Ir(111) [Rusponi'10] producen también la apertura de pequeños gaps en la estructura electrónica del grafeno. Por otra parte, también es de especial interés el análisis del modo en que la adsorción de otros materiales en la capa de grafeno modifica sus propiedades electrónicas, cuestión que durante los últimos años está siendo ampliamente investigada. En particular, se ha visto, tanto experimental como teóricamente, que sus propiedades pueden ser modificadas de manera muy distinta mediante la adsorción de adátomos metálicos como Bi, Sb y Au [Gierz'08], adátomos de H [Elias'09], adátomos de I [Schedin'07], adátomos de K [J. H. Chen'08], moléculas inorgánicas como NH_3 [Schedin'07, Leenaerts'08, X. R. Wang'09b], H_2O [Novoselov'04, Schedin'07, Leenaerts'08, Wehling'08], NO_2 [Schedin'07, Leenaerts'08, S. Y. Zhou'08], NO [Leenaerts'08], CO [Schedin'07, Leenaerts'08], así como moléculas orgánicas como el TCNQ [Sun'10], TCNE [Lu'09], TTF [Sun'10, Y. H. Zhang'10], DDQ [Y. H. Zhang'10], F4-TCNQ [W. Chen'07, Coletti'10, Sun'10], y la 1,3,5-triacina [Martinez-Galera'11a, Martinez-Galera'11b, Wenjing Zhang'11] entre otras. La incorporación de otros materiales con el grafeno podría ser una herramienta útil a la hora de conseguir modificar de un modo controlado sus extraordinarias propiedades. Ello convertiría al grafeno en un material muy versátil capaz de desempeñar múltiples funciones en los dispositivos de una tecnología futura. Sin embargo, en ocasiones puede resultar necesario el uso de otros materiales con el grafeno sin que estos produzcan modificaciones apreciables en su estructura electrónica. Por ejemplo, son necesarios materiales que puedan actuar como soporte de una capa de grafeno en un dispositivo que tenga a este material como núcleo activo. En este punto, los compuestos orgánicos podrían ser bastante útiles ya que, al igual que el grafeno, presentan una gran flexibilidad. Por esta razón podrían actuar como soporte de dispositivos ultrafinos y completamente plegables en los que,

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCD A en grafeno

al mismo tiempo, la capa de grafeno mantendría sus excelentes propiedades de manera que, además, el dispositivo gozaría de una gran funcionalidad. Asimismo, es importante señalar que la superficie de grafeno fomenta el crecimiento de capas orgánicas de una excelente calidad cristalina. La principal razón para ello reside en su baja reactividad que la convierte en un escenario ideal para el autoensamblado de moléculas orgánicas puesto que generalmente favorece el predominio de la interacción molécula-molécula sobre la interacción molécula-substrato [Huang'09, Q. H. Wang'09a, Barja'10, Khokhar'10, Pollard'10, Alaboson'11, Emery'11, Hlawacek'11, H. T. Zhou'11, Li'12].

En este capítulo se centra la atención en el estudio de capas de moléculas orgánicas débilmente acopladas electrónicamente al grafeno. Es importante señalar que, de manera general, la interacción de adsorbatos con la superficie de grafeno es bastante compleja y depende de gran número de factores. Por este motivo un estudio del efecto que éstos producen en la estructura electrónica del grafeno puede resultar bastante complicado, razón por la que en algunos casos se trata de un aspecto muy controvertido. La interacción entre el grafeno y los adsorbatos puede depender de aspectos como la orientación de los mismos, su ordenamiento sobre la superficie de grafeno, el tamaño de los agregados que forman sobre ella, así como de la limpieza de la muestra de grafeno. Por esta razón son especialmente interesantes los estudios realizados en condiciones de extrema limpieza, esto es, en UHV, y utilizando el STM para proporcionar información a la escala atómica sobre la orientación, ordenamiento y tamaño de los agregados moleculares. En el presente capítulo se realiza un estudio mediante STM en UHV con el que se pretende obtener información relacionada con la interacción molécula-grafeno para dos moléculas muy distintas entre sí: el azabenceno 1,3,5-triacina y el derivado del perileno 3,4,9,10-perileno tetracarboxil dianhídrido. En el caso de la 1,3,5-triacina hemos estudiado comparativamente el crecimiento de ésta en superficies de tipo grafeno, como las de HOPG y las de grafeno/Pt(111), y en superficies de Cu(111). Los resultados obtenidos proporcionan una idea cualitativa de las diferencias en la interacción molécula-substrato existentes entre superficies de tipo grafeno y otras superficies metálicas poco reactivas. Por otra parte, la comparación tanto de la adsorción como de la difusión superficial de moléculas individuales sobre superficies de HOPG y grafeno/Pt(111) pone de manifiesto la existencia de diferencias cuantitativas significativas entre ambas superficies que evidencian la influencia del substrato metálico. En el caso del 3,4,9,10-perileno tetracarboxil dianhídrido, más conocido como PTCD A, hemos realizado un análisis mediante STM y STS tanto del crecimiento como de las propiedades electrónicas de la monocapa de PTCD A adsorbida sobre superficies de grafeno/Pt(111). Este análisis proporciona valiosa información relacionada con la interacción PTCD A-grafeno/Pt(111).

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCD A en grafeno

4.1. Estudio del crecimiento de 1,3,5-triacina sobre superficies de tipo grafeno.

Según acabamos de comentar, la interacción entre los adsorbatos y la capa de grafeno y, por tanto, el efecto que su adsorción produce en la misma depende fuertemente de la orientación de éstos sobre la superficie [Leenaerts'08], así como del tamaño y ordenación de los agregados o islas que forman [Katsnelson'09]. Aunque existen trabajos relacionados con capas de moléculas autoensambladas sobre grafeno, no existen apenas resultados relacionados con los procesos dinámicos que determinan aspectos del crecimiento de la capa orgánica como el propio ordenamiento molecular o el tamaño de los agregados o islas. En esta sección se presenta un estudio experimental de las etapas iniciales del crecimiento de 1,3,5-triacina sobre superficies de tipo grafeno poniendo especial énfasis en dos de estos procesos: la adsorción y la difusión superficial de moléculas individuales. Este estudio se ha realizado de modo comparativo para superficies de HOPG y de grafeno/Pt(111) con la finalidad de extraer información acerca del papel del sustrato de Pt(111), tanto en la adsorción como en la difusión de moléculas individuales de 1,3,5-triacina sobre la superficie de grafeno.

4.1.1. Propiedades estructurales y electrónicas de la 1,3,5-triacina. Introducción a los azabencenos.

La 1,3,5-triacina ($C_3H_3N_3$), también llamada s-triacina o sym-triacina, es una molécula orgánica perteneciente a la familia de los azabencenos. Más concretamente, consiste en un anillo bencénico donde tres grupos C-H situados en posiciones alternas son reemplazados por tres átomos de nitrógeno según se observa en el dibujo esquemático de la Figura 4.1a.

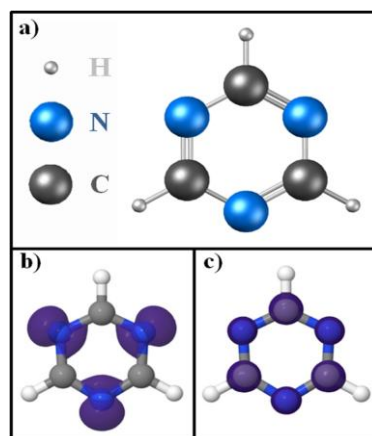


Figura 4.1. a) Representación esquemática de la molécula de 1,3,5-triacina. b) y c) Orbitales moleculares HOMO (b) y LUMO (c) calculados para la molécula libre en fase gas mediante DFT por Lucía Rodrigo, Pablo Pou y Rubén Pérez de la Universidad Autónoma de Madrid.

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDa en grafeno

Desde un punto de vista electrónico se trata de un semiconductor orgánico. El gap HOMO (del inglés Highest Occupied Molecular Orbital) - LUMO (del inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital) estimado mediante cálculos DFT realizados por el grupo del Prof. Rubén Pérez de la Universidad Autónoma de Madrid es de 3.76 eV. En relación con este aspecto es importante remarcar que los cálculos DFT tienden a proporcionar valores del gap subestimados de tal forma que en ocasiones pueden llegar a ser un 40 % menores que los valores medidos experimentalmente. Por otra parte, este tipo de cálculos ofrecen la posibilidad de obtener cierta información acerca de la geometría de los orbitales moleculares de la molécula libre. De este modo, para la molécula de 1,3,5-triacina la geometría del orbital molecular ocupado con mayor energía (HOMO) y la del orbital molecular no ocupado con menor energía (LUMO) obtenida mediante cálculos efectuados también por el grupo anteriormente mencionado se muestra respectivamente en las Figuras 4.1 b y c.

A temperatura ambiente, la 1,3,5-triacina cristaliza en el sistema trigonal con una celda unidad de tipo hexagonal con $a = 9.647 \text{ \AA}$ y $c = 7.281 \text{ \AA}$ (véase Figura 4.2). Esta estructura fue determinada por Wheatley en 1955 [Wheatley'55] y posteriormente refinada por Coppens en 1967 [Coppens'67]. La celda unidad de este cristal se compone de 6 moléculas y puede entenderse como el apilamiento a lo largo del eje c de dos grupos de moléculas que presentan sus anillos paralelos entre sí. Según se observa en la Figura 4.2, cada uno de estos grupos consta de 3 moléculas distribuidas en una celda con base hexagonal. Una de las moléculas se ubica en el vértice de la celda y, con respecto de esta molécula, las otras dos están desplazadas $+c/6$ y $-c/6$, respectivamente, en la dirección del eje c . Por otra parte la distribución de las moléculas en el interior de los planos perpendiculares al eje c es tal que la proyección en un mismo plano de las posiciones de los centros de las tres moléculas da lugar a una red con simetría hexagonal. Además, con respecto de la molécula del vértice, el anillo de cada una de las otras dos se encuentra rotado 60° sobre su centro. El siguiente grupo molecular sería idéntico al que se acaba de describir con la salvedad de que el anillo de cada una de estas moléculas estaría rotado 60° alrededor de su centro. Asimismo, ambos grupos están desplazados a lo largo de la dirección del eje c por $c/2$. Esta estructura se estabiliza mediante la formación de enlaces de hidrógeno de tipo C-H...N entre moléculas adyacentes. Finalmente, es de interés comentar que la estructura del cristal de 1,3,5-triacina experimenta una transición de fase a baja temperatura (T inferior a 210 K) que reduce la simetría del cristal haciendo que la celda unidad hexagonal del sistema trigonal se convierta en una celda del sistema monoclinico. En la fase de baja temperatura el eje c se conserva con respecto del eje c de la celda de la fase de temperatura ambiente al tiempo que uno de los otros dos ejes continua siendo igual al eje a de la fase hexagonal. Además en esta fase de baja temperatura el anillo de todas las moléculas se encuentra inclinado [Smith'78].

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDa en grafeno

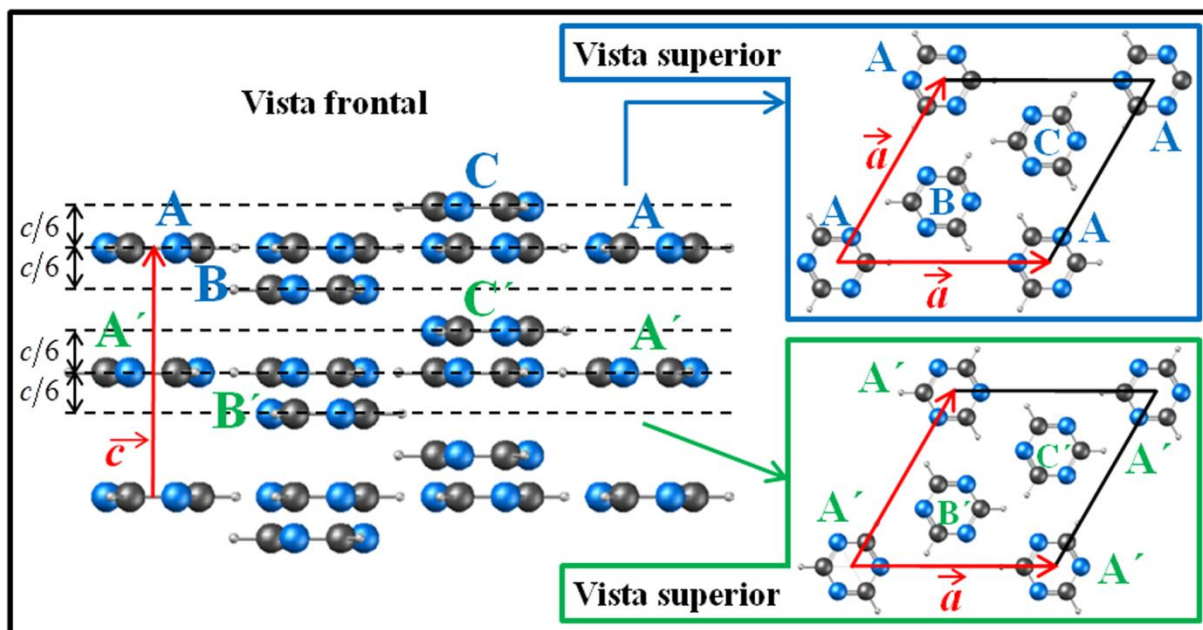


Figura 4.2. Representación esquemática de la estructura del cristal de 1,3,5-triacina para la fase de temperatura ambiente. En ella pueden observarse detalladamente los dos grupos de tres moléculas que componen el cristal.

Los azabencenos son una clase de moléculas simples que presentan un grado de complejidad adicional con respecto al benceno ya que su adsorción sobre un sustrato puede involucrar tanto los orbitales π del anillo molecular como el par solitario de los átomos de nitrógeno. Cuando la contribución principal a la interacción molécula-sustrato es debida a los orbitales π , se obtienen generalmente estructuras con las moléculas adsorbidas con el plano molecular paralelo a la superficie del sustrato. Por el contrario, si dicha interacción se realiza principalmente a través del par solitario de uno de los átomos de nitrógeno, es habitual obtener estructuras en las que las moléculas están adsorbidas con el plano molecular inclinado con respecto de la superficie del sustrato. Este grado de complejidad adicional ha convertido a estas moléculas en sistemas prototípicos que permiten estudiar la existencia de dos mecanismos de enlace con el sustrato que compiten entre sí. Por esta razón, la adsorción de azabencenos sobre superficies metálicas ha sido estudiada mediante diferentes técnicas y condiciones experimentales [Bader'86a, Bader'86b, Chaffins'90, Cohen'90, Iannelli'94, Andreasen'97, Ikezawa'00, Wan'01, D. Wang'02, Hahn'06, Hou'08, Hahn'10] así como también a partir de cálculos teóricos [Atodiresei'08, Hou'08, Atodiresei'09, Atodiresei'10, Hahn'10, Ji'10]. Sin embargo, hasta nuestros experimentos no existían estudios experimentales de la adsorción de azabencenos sobre superficies de tipo grafeno; los únicos resultados que existían eran cálculos de tipo DFT [Wuest'10].

El objetivo principal del estudio que se presenta en esta sección es obtener información cualitativa relacionada con la interacción molécula-sustrato que gobierna la adsorción de la

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCD A en grafeno

molécula de 1,3,5-triacina sobre superficies de tipo grafeno. En relación a este aspecto se pretende comparar la interacción 1,3,5-triacina-substrato que tiene lugar sobre superficies de tipo grafeno con la que se produce sobre otras superficies metálicas que, como las de los metales nobles, presentan una baja reactividad. Con esta finalidad se ha estudiado el crecimiento de 1,3,5-triacina sobre superficies de Cu(111), HOPG y grafeno/Pt(111). A continuación pasaremos a describir los resultados obtenidos en el sistema 1,3,5-triacina/Cu(111).

4.1.2. Antecedentes: Crecimiento de 1,3,5-triacina sobre superficies de Cu(111).

El estudio de la adsorción de 1,3,5-triacina sobre Cu(111) había sido abordado con anterioridad a nuestros experimentos mediante NEXAFS en UHV y a baja temperatura y, mediante STM, en solución acuosa y a temperatura ambiente. En el primer caso, los autores determinaron que sobre la superficie de Cu(111) a 100 K las moléculas se adsorben con su anillo molecular inclinado $58^\circ \pm 10^\circ$ pero no mencionaron la formación de ninguna fase ordenada [Bader'86a]. En el segundo caso, se observó la existencia de una única fase ordenada con periodicidad (3x3) con respecto de la periodicidad atómica de la superficie de Cu(111) en la que los autores sugerían que las moléculas estaban adsorbidas con su plano molecular paralelo a la superficie de Cu(111) [D. Wang'02]. Los experimentos que se describen en esta sección y que han sido realizados mediante STM en UHV y a bajas temperaturas han permitido observar la existencia de tres fases ordenadas.

4.1.2.1. Procedimiento experimental.

Según veremos en la sección 4.1.2.2 la adsorción de las moléculas de 1,3,5-triacina en la superficie de Cu(111) solamente se produce para temperaturas inferiores a la temperatura ambiente. En los experimentos aquí descritos, la exposición a 1,3,5-triacina del Cu(111) se hizo manteniendo la muestra a baja temperatura en el mismo STM donde luego se realizaron las medidas. Una vez que el sustrato de Cu(111) alcanzaba el equilibrio termodinámico (en el STM) a una temperatura determinada, se exponía a una presión parcial de 1,3,5-triacina. El control de la presión parcial de 1,3,5-triacina se realizó mediante una válvula de fugas que separa el sistema de UHV de una ampolla comercial de vidrio que contiene el material a depositar tal y como se describió en el capítulo 1. Es conviene señalar que, con anterioridad a la exposición del sustrato de Cu(111), la ampolla de vidrio fue sometida a una limpieza cíclica conocida como *freeze-pump-thaw* con el objetivo de eliminar la posible presencia de

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDa en grafeno

contaminación residual en la misma. Para ello la ampolla de vidrio se enfriaba mediante nitrógeno líquido para disminuir la presión de vapor de 1,3,5-triacina. A continuación, se procedía a la apertura de la válvula de fugas para bombear el interior de la ampolla eliminándose de este modo su contaminación residual. Al cabo de cierto tiempo se cerraba la válvula de fugas y, de nuevo, se volvía a enfriar la ampolla para comenzar con un nuevo ciclo de limpieza.

4.1.2.2. Estudio mediante microscopía de efecto túnel de temperatura variable del crecimiento de 1,3,5-triacina sobre superficies de Cu(111).

Este estudio nos ha permitido observar la existencia de tres fases ordenadas que se forman mediante la exposición a 1,3,5-triacina del sustrato de Cu(111) a temperaturas entre 160 K y 210 K. También hemos observado estas tres fases después de la exposición del sustrato de Cu(111) a temperaturas cercanas a 40 K seguida de un calentamiento a temperaturas en el intervalo 160-210 K. En cambio, después de la exposición a temperaturas superiores a 210 K nuestras imágenes de STM no muestran indicios de la presencia de moléculas adsorbidas en la superficie de Cu(111) incluso después de enfriar la muestra hasta temperaturas de 40 K. Por tanto, esto fija un límite aproximado para la temperatura de desorción. Por el contrario, en el caso de la exposición del sustrato de Cu(111) a temperaturas inferiores a 160 K la movilidad de las moléculas sobre la superficie se reduce de tal forma que no se produce ordenamiento molecular a largo alcance. En este caso, las imágenes de STM muestran la existencia de pequeños agregados moleculares sin un orden aparente. Esto, de nuevo, fija un límite para la difusión de las moléculas de 1,3,5-triacina sobre superficies de Cu(111).

A continuación pasamos a describir las tres fases ordenadas que han sido observadas en el transcurso de nuestros experimentos.

- **Fase (3x3):** Esta fase se ha observado para exposiciones a 1,3,5-triacina del sustrato de Cu(111) a temperaturas en torno a 210 K. Bajo tales condiciones, según se aprecia en la Figura 4.3, nuestras medidas de STM revelan la formación de islas con forma triangular compuestas de una red ordenada de protuberancias brillantes con simetría hexagonal y una periodicidad de 0.78 ± 0.08 nm. Imágenes de STM de alta resolución como la que se muestra en la Figura 4.3 b nos han permitido observar esas protuberancias como conjuntos de tres lóbulos que presentan la simetría tris característica de esta molécula. Por tanto, la presencia de estos tres lóbulos sugiere que cada una de estas protuberancias podría corresponderse con

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCD A en grafeno

una molécula de 1,3,5-triacina adsorbida con su plano molecular paralelo al sustrato de Cu(111). Es interesante destacar que estas protuberancias con simetría tres son similares a las observadas por Wang *et al.* [D. Wang'02] quienes las asociaron también con moléculas individuales de 1,3,5-triacina adsorbidas con el anillo molecular paralelo a la superficie de Cu(111). Por tanto, en esta fase es de esperar que la interacción molécula-sustrato implique principalmente a los orbitales π del anillo molecular.

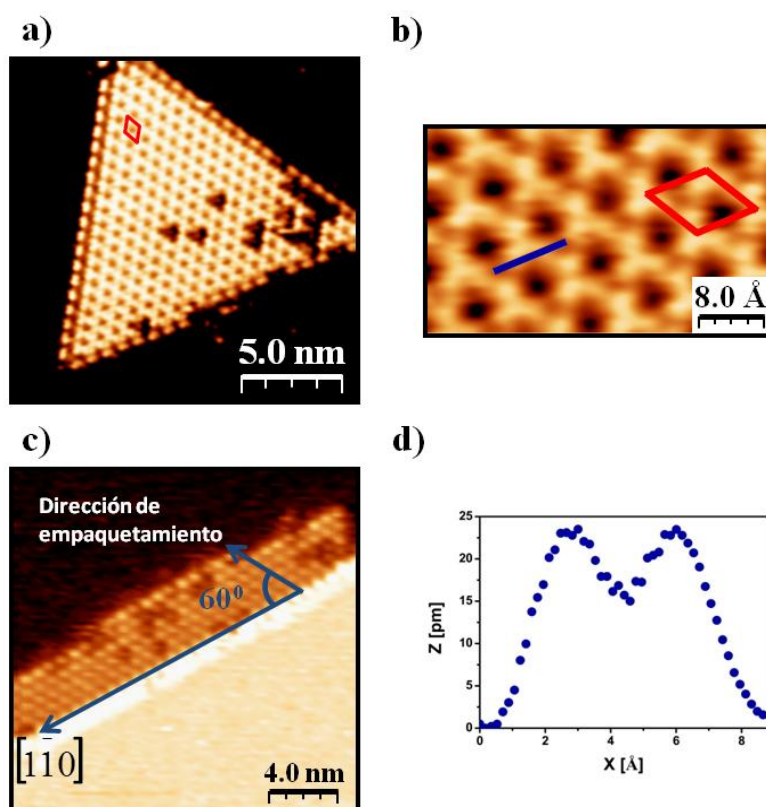


Figura 4.3. a) Imagen de STM en la que se observa una isla triangular formada después de la adsorción de 1,3,5-triacina en la superficie de Cu(111) a 210 K. En el interior de la isla se observa una red hexagonal de protuberancias brillantes con un parámetro de red de 0.78 nm. Parámetros de túnel: $I_T = 0.2$ nA y $V_s = +1.2$ V; área: 17×17 nm². b) Imagen de alta resolución adquirida mediante STM en la que cada una de las protuberancias se observa como un conjunto de tres lóbulos con la simetría tres característica de la molécula. Esto sugiere que cada una de las protuberancias observadas corresponde a una molécula de 1,3,5-triacina adsorbida con su plano paralelo a la superficie de Cu(111). Parámetros de túnel: $I_T = 0.2$ nA y $V_s = +1.2$ V; área: 4.2×2.5 nm². c) Imagen de STM que sugiere que las direcciones de empaquetamiento de esta fase están alineadas con los escalones del sustrato de Cu(111). Parámetros de túnel: $I_T = 0.1$ nA y $V_s = +1.5$ V; área: 20×20 nm². d) Perfil de topografía a lo largo de la línea azul indicada en la imagen de la Figura 4.3b. Todas las imágenes han sido medidas a 43 K.

Por otra parte, imágenes de STM como la que se muestra en la Figura 4.3c sugieren que las direcciones de alta simetría de la red molecular en esta fase están alineadas con los escalones del sustrato de Cu(111). Esto implicaría que las direcciones de empaquetamiento de esta fase podrían ser paralelas a las direcciones de empaquetamiento [1-10] del sustrato. Este hecho, junto con que la periodicidad de esta fase es de 0.78 ± 0.08 nm, que es alrededor

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCD A en grafeno

de tres veces la distancia interatómica en la superficie de Cu(111), es consistente con la estructura con periodicidad (3x3) con respecto del sustrato de Cu(111) encontrada por Wang *et al.* en disolución acuosa [D. Wang'02].

Finalmente, se puede obtener información adicional acerca de la estructura de esta fase mediante imágenes de STM como las que se muestran en las Figuras 4.3 b y 4.4 b. Este tipo de imágenes con resolución intramolecular que han sido adquiridas a potenciales de túnel relativamente bajos (correspondientes a energías dentro del gap molecular HOMO-LUMO) son difíciles de interpretar. Recientemente se ha propuesto que los mapas de potencial electrostático (ESP) calculados para la molécula libre pueden ser herramientas muy útiles para interpretar imágenes de STM adquiridas bajo esas condiciones [Gawronski'07, Safiei'10]. En particular, los mapas ESP han sido empleados para la determinación, a partir de este tipo de imágenes de STM, de la orientación de moléculas fisisorbidas en superficies de metales de baja reactividad [Gawronski'07]. Según estos autores las áreas de la molécula con mayor potencial electrostático negativo presentan una mayor constante dieléctrica y, por tanto, se observan en las imágenes de STM con una mayor altura aparente.

El mapa de potencial electrostático proyectado sobre una isosuperficie de densidad electrónica (ESP, del inglés Electrostatic Potential Map) de la molécula 1,3,5-triacina en fase gas, calculado por el autor de la presente memoria mediante el software ArgusLab [ArgusLab], se muestra en la Figura 4.4a. Conforme se indica en la leyenda de esta figura, las regiones de más alto potencial electrostático negativo se representan en rojo mientras que las de mayor potencial electrostático positivo se muestran en blanco. Puede observarse cómo el mapa ESP presenta la simetría tríplice característica de la molécula de 1,3,5-triacina. Un valor negativo del ESP en un punto está relacionado con un exceso de electrones, mientras que un valor positivo es indicativo de una región pobre de electrones donde la carga de los núcleos predomina. Por esta razón, los mapas ESP han demostrado ser herramientas muy utilizadas para describir la distribución de electrones en moléculas entre las que se encuentran también algunos azabencenos en fase gas [Zheng'04].

Los tres lóbulos con simetría tríplice observados en las imágenes de STM como las que se muestran en las Figuras 4.3 b y 4.4.b se pueden relacionar con las áreas señaladas en rojo en el mapa ESP de la Figura 4.4 a. Asimismo, en esta misma figura se puede apreciar que estas áreas del mapa ESP indicadas en rojo se encuentran en los alrededores de los átomos de nitrógeno. De este modo, partiendo de esta interpretación mediante mapas ESP de imágenes de STM como las de las Figuras 4.3 b y 4.4b, hemos superpuesto sobre la Figura 4.4 b una celda unidad de moléculas de 1,3,5-triacina.

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCD A en grafeno

Acabaremos la discusión de esta fase proponiendo un modelo para su estructura. Según hemos comentado, nuestras observaciones experimentales para esta fase son consistentes con la estructura encontrada por Wang *et al.* en disolución acuosa [D. Wang'02]. Estos autores propusieron un modelo consistente en una superestructura con periodicidad (3x3) con las moléculas de 1,3,5-triacina adsorbidas con su anillo molecular centrado en posiciones *hollow* del sustrato de Cu(111). Partiendo de este modelo, y teniendo en cuenta nuestra interpretación en términos de mapas ESP de imágenes de STM con resolución intramolecular adquiridas a potenciales de túnel correspondientes a energías en el interior del gap molecular, proponemos el modelo que mostramos en la Figura 4.4 c. Esta estructura, con una única molécula por celda unidad, presenta un recubrimiento nominal $\theta = 0.11$ ML, donde se ha definido la monocapa como la densidad atómica de la superficie de Cu(111) que es 1.8×10^{15} átomos/cm². Por lo tanto, según el modelo propuesto, la densidad molecular de esta fase sería 2.0×10^{14} moléculas/cm².

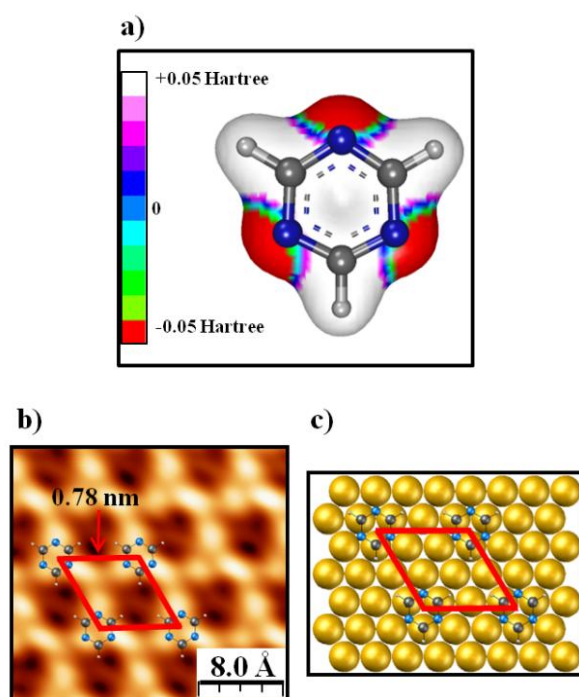


Figura 4.4. a) Mapa de densidad de potencial electrostático obtenido mediante el software Arguslab a partir del método semiempírico Austin Model 1 [Dewar'85]. b) Imagen de STM de alta resolución en la que se observan las protuberancias como conjuntos de tres lóbulos con la simetría tres de la molécula. En esta imagen se ha superpuesto una celda unidad, con periodicidad (3x3) con respecto del sustrato de Cu(111), con una molécula por celda unidad. La orientación de las moléculas ha sido obtenida a través de la interpretación de la imagen mediante el mapa ESP de la Figura 4.4a. Parámetros de túnel: $I_T = 0.4$ nA y $V_s = +0.42$ V; área: 2.8×2.6 nm². c) Modelo propuesto para la fase (3x3).

- **Fase herringbone:** Cuando se deposita 1,3,5-triacina sobre el sustrato de Cu(111) a temperaturas cercanas a 170 K, se observan dos estructuras con orden a largo alcance que

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCD A en grafeno

presentan diferentes densidades moleculares. Una imagen de STM representativa de una de ellas, a la que hemos puesto el nombre de *herringbone*, se muestra en la Figura 4.5a en la que la celda unidad definida mediante los vectores \vec{b}_1 y \vec{b}_2 se indica en rojo. A partir de imágenes de STM como la de la Figura 4.5a hemos determinado que la magnitud de \vec{b}_1 es 1.5 ± 0.2 nm y la de \vec{b}_2 es 2.6 ± 0.3 nm que, de forma aproximada, son respectivamente seis y diez veces el parámetro de red de la superficie de Cu(111). Del mismo modo, el ángulo medido entre \vec{b}_1 y \vec{b}_2 es de unos 60° . Además, imágenes de STM como la que se muestra en la Figura 4.5c sugieren que la dirección de empaquetamiento de las moléculas de 1,3,5-triacina en esta fase, esto es las direcciones de \vec{b}_1 y \vec{b}_2 , están alineadas con los escalones presentes en la superficie de Cu(111). De manera equivalente podemos decir que dichas imágenes sugieren que las direcciones de alta simetría de esta fase están alineadas con la dirección [1-10] que define el empaquetamiento del sustrato. Asimismo, este alineamiento es consistente con la existencia de tres dominios rotacionales observados simultáneamente en imágenes de gran tamaño. Por lo tanto, estos resultados parecen indicar que esta reconstrucción es conmensurada con una periodicidad de (6×10) con respecto del sustrato de Cu(111). Además, imágenes de alta resolución como la que se muestra en la Figura 4.5e revelan que esta estructura está compuesta por doce protuberancias. Algunas de ellas son observadas con una mayor altura aparente y presentan un aspecto alargado mientras que las restantes se observan más oscuras y con una forma más redondeada. En la Figura 4.5b mostramos el perfil topográfico indicado mediante la línea azul en la imagen de STM de la Figura 4.5a. En este perfil se observa una diferencia en la altura aparente entre las protuberancias brillantes y oscuras de unos 40 pm. Además, según hemos observado, esta diferencia de altura no cambia significativamente con los parámetros de túnel (potencial en la muestra y corriente de túnel), sugiriendo que los efectos topográficos predominan sobre los electrónicos en la altura aparente. De acuerdo con esto, es razonable asociar las protuberancias con moléculas individuales de 1,3,5-triacina adsorbidas sobre el sustrato de Cu(111) con su plano molecular presentando inclinaciones diferentes en función de la altura aparente con que cada una de ellas se observa en las imágenes de STM. En esta configuración es de esperar que las moléculas se enlacen al sustrato de Cu(111) predominantemente a través del par solitario de uno de los átomos de nitrógeno.

A partir de los resultados que se acaban de exponer proponemos un modelo tentativo consistente en una supercelda (6×10) con doce moléculas y que, por tanto, presenta un recubrimiento nominal de $\theta = 0.20$ ML que equivale a una densidad de 3.5×10^{14} moléculas/cm². Es importante resaltar el carácter tentativo de este modelo construido

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCD A en grafeno

exclusivamente a partir de argumentos geométricos. La Figura 4.5d muestra un dibujo esquemático del mismo según el cual todas las moléculas estarían inclinadas con respecto del sustrato. Este modelo se caracteriza por la presencia de dos tipos de dímeros de moléculas de 1,3,5-triacina estabilizados por enlaces de hidrógeno C-H...N entre moléculas vecinas indicados por las líneas punteadas de color rojo en la Figura 4.5d. Es interesante señalar que las distancias de enlace de 2.6 Å entre el átomo de nitrógeno de una molécula y el átomo de hidrógeno de la molécula adyacente extraídas de nuestro modelo son las mismas que las de los enlaces de hidrógeno que estabilizan en el volumen el cristal de 1,3,5-triacina [Smith'78].

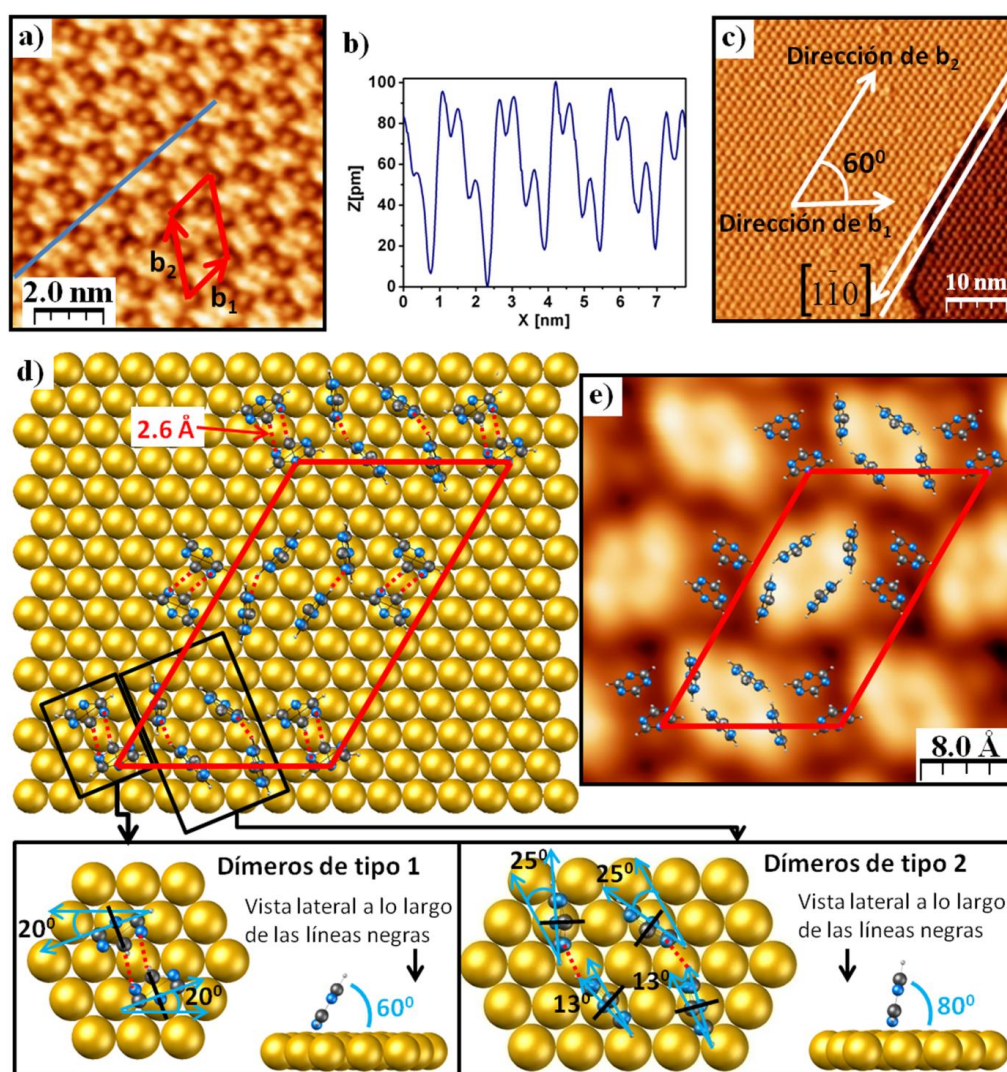


Figura 4.5. **a)** Imagen de STM adquirida en una región en la que se observa la fase *herringbone* formada después de la exposición a 1,3,5-triacina del sustrato de Cu(111) a 170 K. Parámetros de túnel: $I_T = 0.2$ nA y $V_s = -1.0$ V; área: 9×9 nm². **b)** Perfil a lo largo de la línea azul de la imagen de la Figura 4.5a. **c)** Imagen de STM en la que puede apreciarse cómo las direcciones de empaquetamiento de las moléculas en esta fase están alineadas con los escalones presentes en el sustrato de Cu(111). Parámetros de túnel: $I_T = 0.5$ nA y $V_s = +1.0$ V; área: 50×50 nm². **d)** Modelo propuesto para esta fase consistente en una celda unidad con periodicidad 6×10 con respecto del sustrato de Cu(111). Según este modelo la superestructura se compone de dos tipos de dímeros moleculares estabilizados mediante la formación de enlaces de hidrógeno. **e)** Imagen de STM en la que se superpone una celda unidad de moléculas dispuestas de acuerdo con este modelo. Parámetros de túnel: $I_T = 0.2$ nA y $V_s = +1.0$ V; área: 3.8×3.5 nm². Todas las imágenes se han medido a 43 K.

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCD A en grafeno

De acuerdo con este modelo tentativo, que está basado exclusivamente en un estudio geométrico realizado a partir de nuestras imágenes de STM, las moléculas en los dímeros de tipo 1 estarían inclinadas 60° con respecto del sustrato y, a su vez, estarían rotadas 20° con respecto de la dirección [1-10]. Las moléculas en los dímeros de tipo 2 estarían inclinadas 80° con respecto de la superficie. Según este modelo, estas moléculas estarían rotadas 25° y 13° respectivamente con respecto de la dirección [1-10] del sustrato de Cu(111). La presencia de moléculas inclinadas 60° y 80° sugerida por nuestro modelo sería consistente con la diferencia de 40 pm observada en la altura aparente. Además, en este punto conviene recordar que mediante experimentos de NEXAFS realizados con anterioridad a nuestro estudio (en los que no se menciona ningún orden molecular) se propuso que sobre el sustrato de Cu(111) a 100 K las moléculas de 1,3,5-triacina se adsorben con el plano molecular inclinado $58^\circ \pm 10^\circ$ con respecto de la superficie [Bader'86a].

- **Fase margarita:** La exposición del sustrato de Cu(111) a temperaturas en torno a 170 K a 1,3,5-triacina puede dar lugar también a la formación de otra fase ordenada con una mayor densidad molecular. A esta fase la denotamos como fase margarita. Una imagen de STM representativa de esta fase se muestra en la Figura 4.6a en la que la celda unidad se indica en rojo. Según se observa, se trata de una superestructura con simetría hexagonal cuya periodicidad medida en imágenes de STM como la de la Figura 4.6a es de 1.9 ± 0.2 nm y en cuyo interior se observan 13 protuberancias. Asimismo, en la Figura 4.6a también se aprecia que una de estas protuberancias tiene una altura aparente mayor que las demás. Esto puede apreciarse con mayor claridad en el perfil de topografía señalado en azul en la Figura 4.6a y que se muestra en la Figura 4.6b, donde, además, se observa que la diferencia en la altura aparente entre esta protuberancia y las otras 12 es de aproximadamente 40 pm. En este punto es interesante señalar que esta diferencia de 40 pm no parece depender significativamente de las condiciones de túnel, hecho que apunta a los efectos geométricos como la principal causa de las diferencias observadas en la altura aparente. Entonces, es razonable asociar de nuevo cada una de estas protuberancias con moléculas individuales de 1,3,5-triacina adsorbidas de manera que la que se observa con una altura aparente mayor presente una inclinación diferente a las demás con respecto del sustrato de Cu(111). En tal caso es esperable que la interacción molécula-sustrato esté mediada de un modo predominante por el par solitario de uno de los átomos de nitrógeno. Por otra parte, imágenes de STM como la que se muestra en la Figura 4.6c sugieren que la dirección de empaquetamiento en esta fase está rotada unos 7° con respecto de la dirección de los escalones de la superficie de Cu(111). Esto implicaría que

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDA en grafeno

esta superestructura estaría rotada un ángulo de unos 7° con respecto de la dirección $[1-10]$ que representa la dirección de empaquetamiento de los átomos en la superficie de Cu(111).

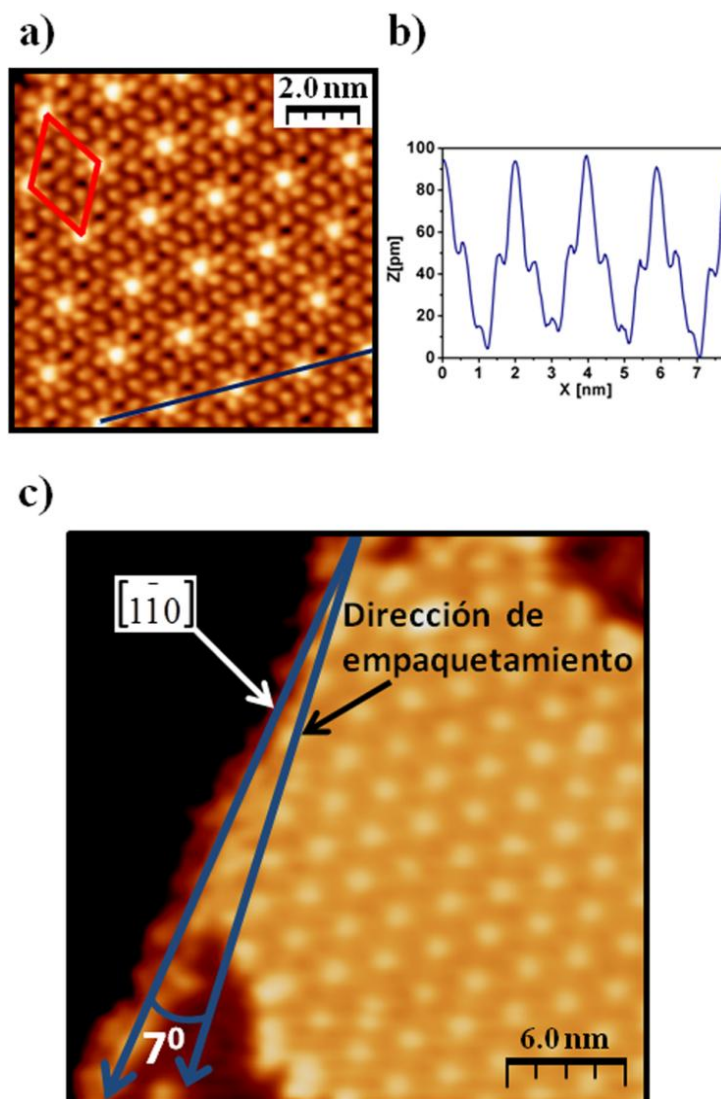


Figura 4.6. a) Imagen de STM adquirida sobre un área de $10 \times 10 \text{ nm}^2$ donde se observa la fase margarita formada después de la adsorción de 1,3,5-triacina sobre la superficie de Cu(111) a 170 K. Parámetros de túnel: $I_T = 0.1 \text{ nA}$ y $V_s = +0.3 \text{ V}$. b) Corte longitudinal de la imagen de STM de la Figura 4.6a a lo largo de la línea azul. c) Imagen de STM en la que se observa cómo las direcciones de empaquetamiento en esta fase se encuentran formando un pequeño ángulo de unos 7° con respecto a los escalones del sustrato de Cu(111). Parámetros de túnel: $I_T = 0.1 \text{ nA}$ y $V_s = +1.5 \text{ V}$; área: $21 \times 21 \text{ nm}^2$. Las imágenes se han medido a 43 K.

A partir de estos resultados hemos confeccionado un modelo estructural tentativo para esta fase, basado exclusivamente en argumentos geométricos, que se presenta en la Figura 4.7. Según este modelo, la superestructura observada se correspondería con una supercelda con periodicidad $(\sqrt{57} \times \sqrt{57})\text{-}R6.6^\circ$ con respecto de la superficie de Cu(111), con 13 moléculas. Por tanto, esta estructura presenta un recubrimiento nominal $\theta = 0.23 \text{ ML}$, o de manera equivalente, una densidad molecular de $4.1 \times 10^{14} \text{ moléculas/cm}^2$, que es un 15 % mayor que la extraída para la fase *herringbone*.

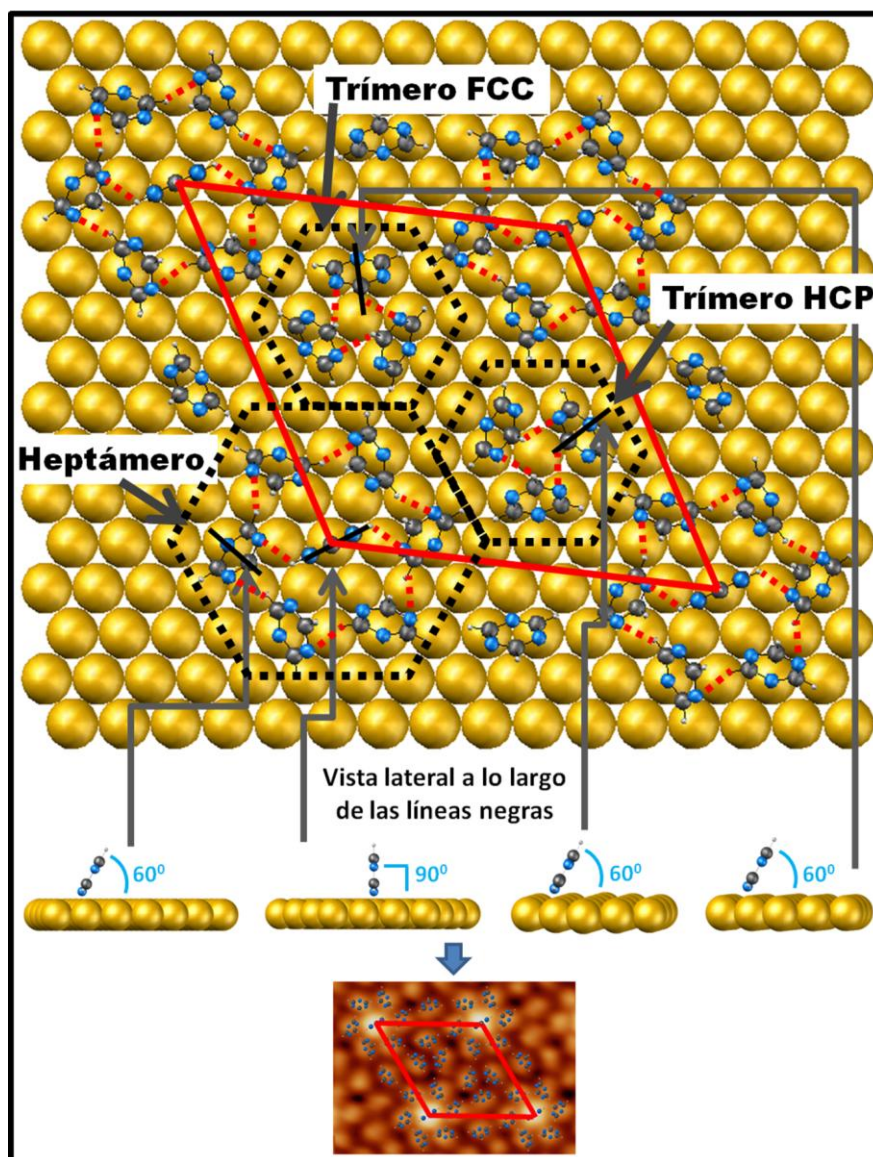


Figura 4.7. Modelo propuesto para la fase Margarita. La superestructura propuesta tiene una periodicidad de $(\sqrt{57} \times \sqrt{57})\text{-}R6.6^\circ$ con respecto del sustrato de Cu(111) y está compuesta por un heptámero molecular y dos trímeros moleculares que se estabilizan mediante la formación de enlaces de hidrógeno C-H...N que se indican mediante las líneas punteadas de color rojo. Todas las moléculas de esta estructura presentan el anillo molecular inclinado con respecto de la superficie de Cu(111). En la parte inferior de la figura se muestra una imagen de STM sobre la cual se superpone una celda unidad de moléculas distribuidas según el modelo propuesto. Parámetros de túnel de esta imagen: $I_T = 0.1 \text{ nA}$ y $V_s = +0.3 \text{ V}$; área: $4.5 \times 3.2 \text{ nm}^2$.

Con el objetivo de facilitar la interpretación de este modelo hemos dividido la supercelda en tres zonas diferentes. La primera, cuya forma se asemeja a un molinillo, podría corresponderse con un heptámero donde las moléculas estarían adsorbidas a través del par solitario de uno de los átomos de nitrógeno en posiciones *top* con respecto de la superficie de Cu(111). En esta estructura la molécula situada en el centro estaría adsorbida verticalmente y se encontraría rodeada por otras seis moléculas que, a su vez, estarían inclinadas 60° con respecto del plano definido por la superficie y rotadas alrededor de 10° con respecto de la dirección $[1-10]$ del Cu(111). Es interesante señalar que la diferencia de altura entre las

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDa en grafeno

moléculas con configuración vertical y las que están inclinadas 60° es consistente con la diferencia en altura aparente observada en las imágenes de STM. Por otra parte, cabe mencionar que, aunque esta estructura con forma de molinillo pueda resultar bastante peculiar, estructuras similares han sido observadas también para moléculas de N_2 adsorbidas sobre sustratos de Cu(110) [Zeppenfeld'97], moléculas de N_2O adsorbidas en grafito (0001) [Leinbock'00] y benceno sobre Au(111) [Han'04]. Las otras dos regiones que componen este modelo podrían corresponderse con dos trímeros de moléculas que estarían caracterizados por la adsorción de las mismas a través del par solitario en las posiciones *hollow* de la superficie de Cu(111). En el caso de la región que denominamos FCC la adsorción de las moléculas se realizaría en las posiciones *hollow* que presentan una coordinación de tipo fcc mientras que en la región que denotamos por HCP las moléculas se adsorberían en posiciones *hollow* de tipo hcp. En ambas regiones las moléculas estarían adsorbidas con su anillo molecular inclinado 60° con respecto de la superficie y rotadas 7° con respecto de la dirección [1-10] del Cu(111). La presencia de moléculas inclinadas 60° con respecto del sustrato de Cu(111) podría ser compatible con los experimentos de NEXAFS realizados por Bader *et al.* en los cuales se determinó que sobre el sustrato de Cu(111) a 100 K las moléculas de 1,3,5-triacina se adsorben con su anillo molecular inclinado un ángulo de $58^\circ \pm 10^\circ$. Finalmente, en esta supercelda los heptámeros y trímeros estarían estabilizados mediante enlaces de hidrógeno C-H \cdots N indicados por las líneas de trazo discontinuo en la Figura 4.7. La distancia de enlace para los enlaces C-H \cdots N que se extrae a partir de nuestro modelo es de 2.6 Å que es un valor similar a la de los enlaces de hidrógeno que se dan entre moléculas que componen el cristal de 1,3,5-triacina [Smith'78].

Es interesante comentar que en las tres fases ordenadas que se han observado a partir del estudio del crecimiento de 1,3,5-triacina sobre superficies de Cu(111), las moléculas de 1,3,5-triacina adoptan las dos posibles geometrías de adsorción: con el anillo molecular paralelo a la superficie e inclinado con respecto de la misma. A continuación se describen los resultados del estudio realizado sobre superficies de tipo grafeno comenzando con el caso del HOPG.

4.1.3. Crecimiento de 1,3,5-triacina sobre sustratos de HOPG.

4.1.3.1. Procedimiento experimental.

El punto de partida de este estudio residió en la elaboración de un método que ha permitido obtener, *in situ* en UHV, superficies limpias de los sustratos de HOPG. Este

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDa en grafeno

método consistió en la exfoliación de las muestras de HOPG en el interior del sistema de UHV por medio de un dispositivo diseñado específicamente para ese fin durante la presente tesis. De un modo más concreto, este dispositivo está compuesto por un tapón cilíndrico de aluminio en cuya parte inferior se coloca una cinta adhesiva de doble cara y por un soporte, también de aluminio, que permite su transferencia en el interior del sistema de UHV. En la Figura 4.8 se muestra una representación esquemática de este dispositivo diseñado para la exfoliación de muestras de HOPG en UHV. El procedimiento que se siguió para lograr mediante su utilización una correcta exfoliación de los substratos de HOPG se describe a continuación. En primer lugar, la muestra de HOPG que se deseaba exfoliar se colocaba en el bloque de cobre en que se sitúa la muestra durante las medidas con STM (véase capítulo 1). Una vez hecho esto se recogía el dispositivo a través de su soporte con la hoz de la cámara de STM y se mantenía sujeto en ella de manera que quedase un par de centímetros por encima de la muestra. Posteriormente mediante la pinza que se utiliza para el cambio de puntas (véase capítulo 1) se cogía por la parte superior el tapón, en cuyo extremo final se encuentra adherida la cinta de doble cara, y con una rotación de la hoz se retiraba el soporte del dispositivo de exfoliación de muestras. A continuación por medio de los tornillos micrométricos acoplados al manipulador de la pinza se desplazaba el tapón hacia la superficie de la muestra hasta que la cara libre de la cinta adhesiva entraba en contacto con la superficie de grafito. Finalmente, haciendo uso nuevamente de los tornillos micrométricos acoplados al manipulador de la pinza, se retiraba el tapón de modo que las capas más externas del substrato de HOPG quedaban adheridas a la cinta adhesiva de doble cara.

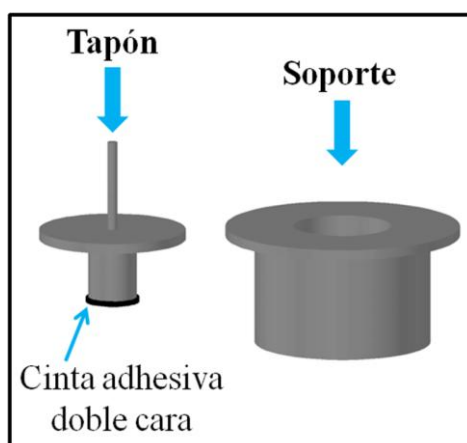


Figura 4.8. Representación tridimensional del dispositivo empleado para exfoliar las superficies de HOPG *in situ* en UHV. Según se observa, se compone de un tapón en cuyo extremo inferior se coloca la cinta adhesiva de doble cara y de un soporte que permite transferirlo por el interior del sistema de UHV.

Una vez que se tenía la superficie de HOPG recién exfoliada se enfriaba hasta alcanzar el equilibrio termodinámico a la temperatura deseada en el intervalo 40-160 K. En estas

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCD A en grafeno

condiciones la exposición del sustrato de HOPG a 1,3,5-triacina se realizó del mismo modo que para las superficies de Cu(111) con la salvedad de que fue necesario recalibrar el recubrimiento de la muestra en función de su exposición. Esta calibración llevada a cabo mediante imágenes de STM permitió observar que para obtener recubrimientos de 1/3 de monocapa (ML, del inglés Monolayer) era necesaria la exposición a 3 Langmuir (L) de 1,3,5-triacina de las superficies de HOPG a bajas temperaturas. En este punto es importante señalar que estos recubrimientos de 1/3 de ML obtenidos en las condiciones que acabamos de comentar no están referidos con respecto de la densidad atómica de la superficie del sustrato de HOPG. Por simplicidad la definición de monocapa empleada a lo largo de esta sección se refiere al recubrimiento de saturación para la red hexagonal de moléculas autoensambladas que, según veremos más adelante, se forma sobre la superficie de HOPG y presenta una densidad molecular de 3.1×10^{14} moléculas/cm². Finalmente, las muestras se enfriaban a 40 K con la finalidad de proporcionar un escenario más favorable en el que realizar las medidas de STM.

4.1.3.2. Adsorción de 1,3,5-triacina sobre sustratos de HOPG.

El método para la exfoliación de sustratos de HOPG *in situ* en UHV desarrollado en la presente tesis ha proporcionado superficies con grandes terrazas de más de 500 x 500 nm² libres de impurezas como puede apreciarse en las Figuras 4.9 y 4.10.

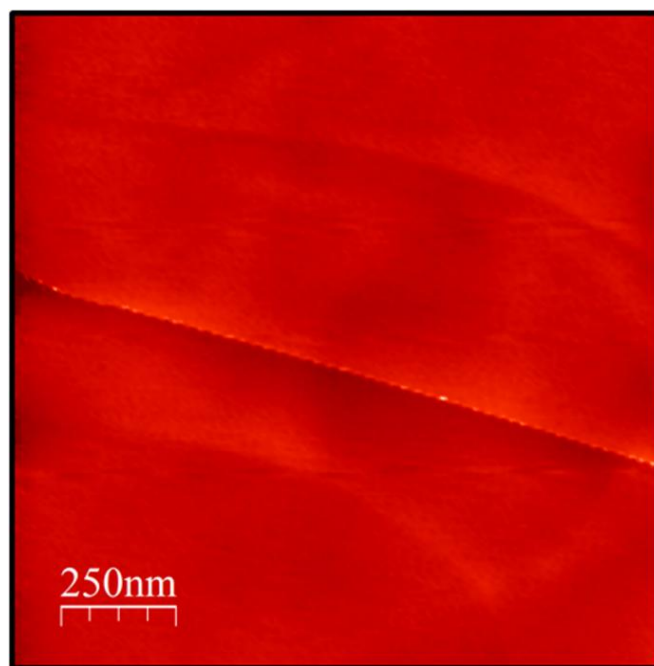


Figura 4.9. Imagen de STM adquirida sobre una región de $1.4 \times 1.4 \mu\text{m}^2$ después de exfoliar el sustrato de HOPG *in situ*. Parámetros de túnel: $I_T = 0.2 \text{ nA}$ y $V_s = +1.4 \text{ V}$.

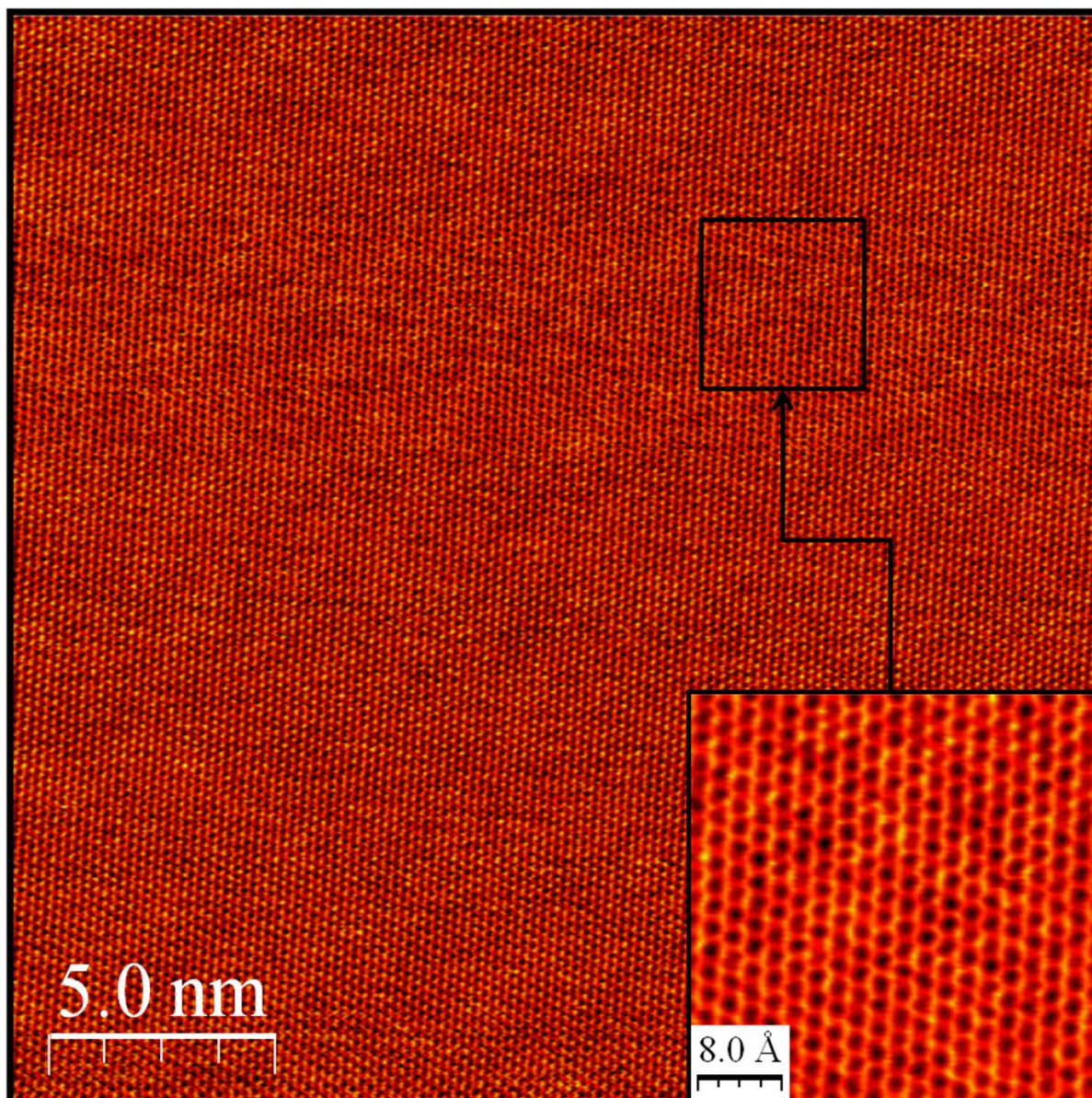


Figura 4.10. Imagen de STM con resolución atómica adquirida sobre una región de $24 \times 24 \text{ nm}^2$ después de exfoliar el sustrato de HOPG en condiciones de UHV. Parámetros de túnel: $I_T = 0.4 \text{ nA}$ y $V_s = +130 \text{ mV}$. En el recuadro inferior derecho se muestra un zoom de un área de $3.7 \times 3.7 \text{ nm}^2$.

La exposición a 1,3,5-triacina de estas superficies de HOPG en las condiciones que se acaban de describir en la sección anterior da lugar a la formación de islas bidimensionales altamente ramificadas de tipo fractal o dendrítico [Martinez-Galera'11a]. En la Figura 4.11 podemos ver una imagen de STM adquirida sobre una región de $290 \times 290 \text{ nm}^2$ en la que se observan islas de este tipo formadas después de la exposición del sustrato de HOPG a una temperatura de 44 K a 3 L de 1,3,5-triacina. Los patrones fractales observados en la naturaleza están frecuentemente asociados a procesos de crecimiento lejos del equilibrio [Mandelbrot'82] y, desde sus comienzos, el STM fue utilizado para la caracterización de superficies fractales [Denley'90, Mitchell'90, Gomezrodriguez'91, Gomezrodriguez'92]. Islas

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCD A en grafeno

bidimensionales fractales o dendríticas han sido observadas mediante STM en el estudio de las primeras etapas del crecimiento de materiales inorgánicos sobre superficies metálicas o semiconductoras [Hwang'91, Roder'93, Hohage'96, Michely'04]. Mucho más recientemente, estas islas han sido también observadas en el crecimiento de algunas moléculas en superficies [Meyer zu Heringdorf'01, Liu'06, Kury'08, Liu'08]. La formación de islas autosimilares altamente ramificadas suele asociarse al modelo DLA (del inglés, Diffusion Limited Aggregation) propuesto por Witten y Sander [Witten'81]. En el caso actual, la forma de las islas bidimensionales de 1,3,5-triacina es consistente con las condiciones de crecimiento a baja temperatura.

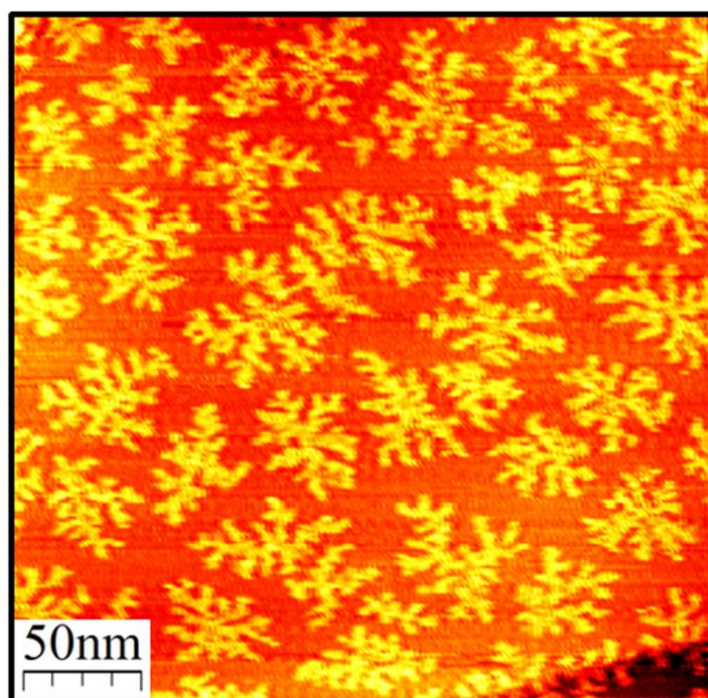


Figura 4.11. Imagen de STM en la que se observan islas de carácter fractal o dendrítico formadas después de la exposición a 1,3,5-triacina de la superficie de HOPG a 44 K. Parámetros de túnel de esta imagen: $I_T = 5$ pA y $V_s = +3.7$ V; tamaño: 290×290 nm².

La Figura 4.12a muestra una imagen de STM adquirida sobre una región de 83×83 nm² donde se observa una de estas islas fractales formada después de la adsorción de $1/3$ de ML de 1,3,5-triacina sobre la superficie de grafito a 58 K. Con mayor detalle, en una imagen de STM adquirida en el borde de una de sus ramas (Figura 4.12b) se observa una red ordenada de protuberancias brillantes con simetría hexagonal separadas entre sí 6.1 \AA que componen la isla. A su vez, en imágenes de STM de alta resolución adquiridas a bajos voltajes como la que se muestra en la Figura 4.13, estas protuberancias son observadas como un conjunto de tres lóbulos que presentan la simetría tres característica de la molécula. Esto sugiere que cada una de estas protuberancias puede asociarse con una molécula de 1,3,5-triacina adsorbida con su

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDa en grafeno

plano molecular paralelo a la superficie. De la misma forma que se hizo en el caso de la fase (3x3) del sistema 1,3,5-triacina/Cu(111), se pueden interpretar estas imágenes comparándolas con el mapa ESP de la molécula libre mostrado en la Figura 4.4a. Así se muestra de forma esquemática, la orientación de las moléculas en la imagen de STM de la Figura 4.13.

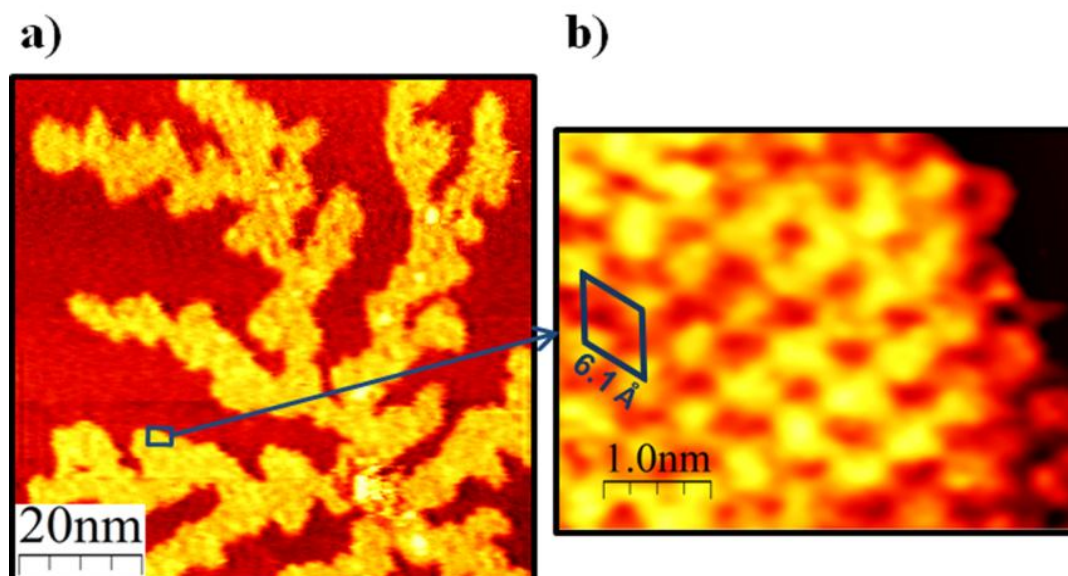


Figura 4.12. a) Imagen de STM en la que se observa una isla formada después de la exposición a 1,3,5-triacina de la superficie de HOPG a 58 K. Parámetros de túnel: $I_T = 8$ pA y $V_s = +3.5$ V; tamaño: 83×83 nm². b) Imagen de STM adquirida en la región indicada por el recuadro azul de la Figura 4.12a. En esta imagen se observa una red hexagonal de protuberancias brillantes que componen la isla. Parámetros de túnel: $I_T = 8$ pA y $V_s = +0.8$ V; tamaño: 5×4 nm². Las imágenes han sido medidas a 43 K.

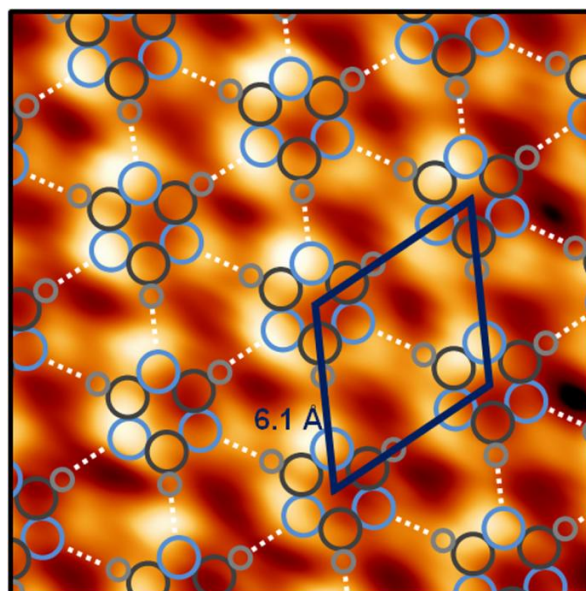


Figura 4.13. Imagen de STM de alta resolución en la que se observa cada una de las protuberancias de la red hexagonal, cuya celda unidad se indica en azul, como un conjunto de tres lóbulos con la simetría tres de la molécula. Esto sugiere que cada una de estas protuberancias compuestas por los tres lóbulos puede corresponder a una molécula de 1,3,5-triacina adsorbida con su plano paralelo a la superficie de HOPG. Parámetros de túnel: $I_T = 15$ pA y $V_s = +2.0$ V; tamaño: 1.8×1.8 nm². En esta imagen se ha superpuesto una red de moléculas cuya orientación ha sido determinada comparando la imagen con el mapa ESP de la Figura 4.4a. Las líneas blancas de trazo discontinuo señalan la existencia de enlaces de hidrógeno de tipo C-H...N entre moléculas adyacentes.

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCD A en grafeno

Dentro de las islas, junto con la red hexagonal formada por las moléculas, nuestras imágenes de STM muestran también una superestructura con una periodicidad de unos 4 nm que presenta el aspecto de un patrón de moiré. Esta superestructura ha sido observada después de la exposición a 1,3,5-triacina del sustrato de HOPG a distintas temperaturas en el intervalo comprendido entre 40 y 160 K. Debido al tamaño de la misma, ésta se observa con mayor claridad en islas de mayor tamaño formadas para temperaturas del sustrato de HOPG cercanas a 160 K en el momento de su exposición. Del mismo modo que ocurre en cualquier patrón de moiré, la formación de esta superestructura puede atribuirse a la superposición de dos redes. En este caso, la superposición de la red hexagonal formada por las moléculas con la red de la superficie de HOPG es la que da lugar a la superestructura observada. En la Figura 4.14 podemos ver dos imágenes de STM en las que se observa esta superestructura cuya celda unidad se indica en rojo. En la imagen de STM de alta resolución mostrada en la Figura 4.14b podemos observar también que la superestructura se encuentra rotada un ángulo de unos 7° con respecto de la red de moléculas.

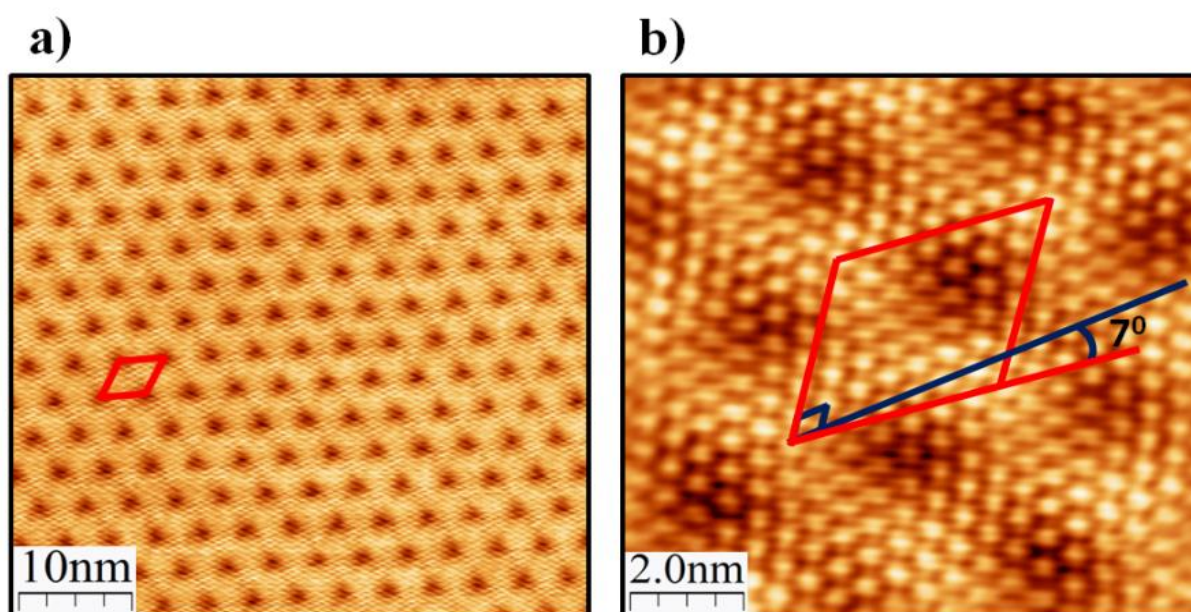


Figura 4.14. a) Imagen de STM en la que se observa la superperiodicidad debida a la superposición de la red de las moléculas con la red del sustrato de HOPG. Parámetros de túnel: $I_T = 41$ pA y $V_s = +2.5$ V; tamaño: 50×50 nm². b) Imagen de STM en la que se observa esta superestructura (cuya celda unidad se indica en rojo) junto con la red de las moléculas (con su celda unidad indicada en azul). El ángulo entre ambas es de unos 7° . Parámetros de túnel: $I_T = 51$ pA y $V_s = +1.8$ V; tamaño: 10×10 nm². La temperatura de adsorción fue 160 K y la de las medidas con STM 43 K.

Además, por medio de imágenes de STM como la de la Figura 4.15 que presentan resolución tanto en el sustrato de HOPG como en la red molecular hemos observado que ambas redes poseen una orientación relativa de alrededor de 20° .

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCD A en grafeno

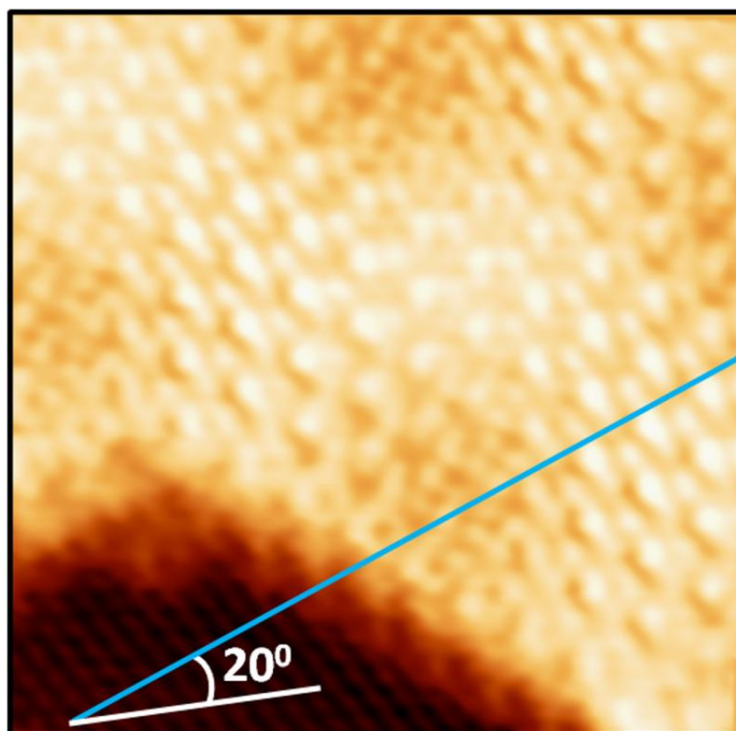


Figura 4.15. a) Imagen de STM en la que se observa de forma simultánea la red de las moléculas y la red de la superficie de HOPG. La dirección de empaquetamiento de la red molecular se señala mediante la línea azul mientras que la línea blanca indica la dirección de empaquetamiento de la red del sustrato de HOPG. El ángulo medido entre ambas redes es de unos 20° . Parámetros de túnel: $I_T = 37$ pA y $V_s = +1.2$ V; tamaño: 6.7×6.7 nm². La temperatura de adsorción de 1,3,5-triacina fue 160 K y la de adquisición de esta imagen 43 K.

Partiendo de toda esta información obtenida mediante STM acerca de la geometría de la superestructura observada, hemos elaborado un modelo que presentamos en la Figura 4.16. De acuerdo con este modelo, la celda unidad resultante tiene 43 moléculas y presenta una estructura coincidente $(2\sqrt{67} \times 2\sqrt{67}) - R12.2^\circ$ con respecto del sustrato de HOPG. Por lo tanto, el recubrimiento nominal de esta supercelda es 0.160 ML, lo que equivale a una densidad molecular de 3.1×10^{14} moléculas/cm². Es interesante señalar que, de manera consistente con nuestras observaciones experimentales, según este modelo, la supercelda estaría rotada 7.6° con respecto de la red molecular que, a su vez, tendría exactamente una periodicidad de 6.14 \AA y estaría rotada 19.8° con respecto de la red del sustrato de HOPG. Asimismo, la distancia de 2.39 \AA extraída de este modelo entre el átomo de nitrógeno de una molécula y el átomo de hidrógeno de la molécula adyacente es consistente con la formación de enlaces de hidrógeno del tipo C-H \cdots N entre moléculas vecinas.

Con el objeto de facilitar la comprensión de este modelo hemos dividido esta supercelda en tres regiones diferentes que se muestran en las Figuras 4.17, 4.18 y 4.19. Es importante señalar que, por simplicidad, en las figuras 4.16, 4.17, 4.18 y 4.19 solamente se muestra la última capa del sustrato de HOPG cuya estructura de tipo panal de abeja puede considerarse

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCD A en grafeno

compuesta por dos subredes con simetría hexagonal y parámetro de red 2.46 Å. Sin embargo, es preciso tener en cuenta que ambas subredes no son equivalentes puesto que se diferencian en el apilamiento de las capas situadas por debajo de la superficie. Asimismo, conviene comentar que los átomos de carbono de la superficie de HOPG se muestran en color verde para poder diferenciarlos de los átomos de carbono de las moléculas de 1,3,5-triacina que se representan en color gris. Finalmente, los átomos de nitrógeno y de hidrógeno de la molécula se indican respectivamente en azul y negro.

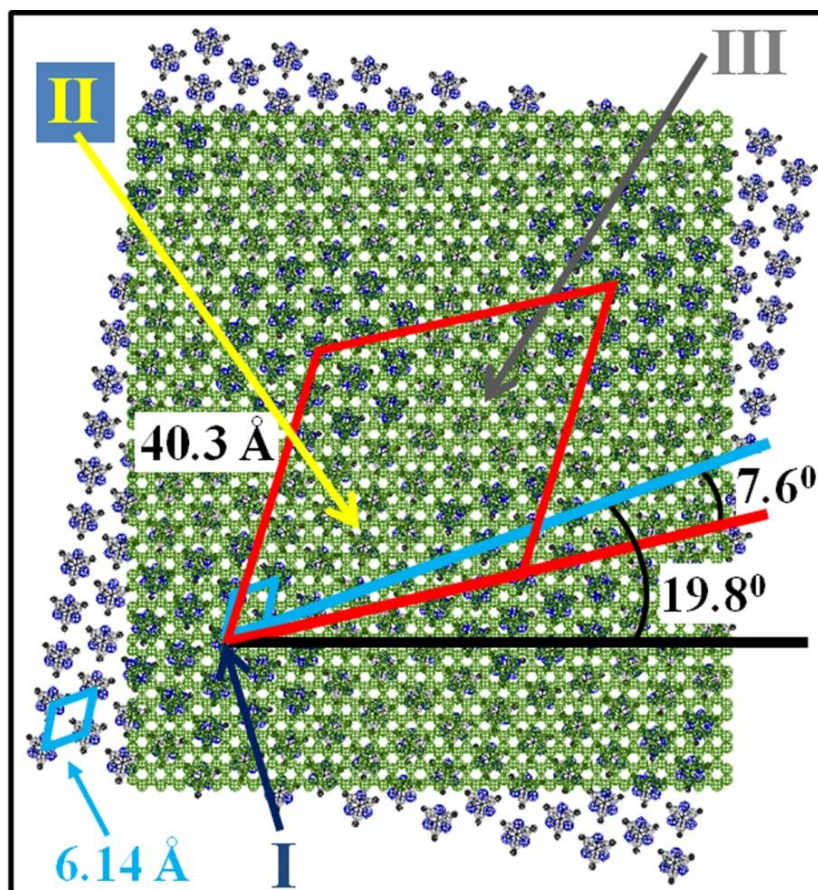


Figura 4.16. Representación del modelo estructural propuesto para la adsorción de 1,3,5-triacina sobre HOPG. Según este modelo la superestructura observada se corresponde con una supercelda coincidente que contiene 43 moléculas y que presenta una periodicidad de $(2\sqrt{67} \times 2\sqrt{67}) - R12.2^\circ$ con respecto del sustrato de HOPG. La celda unidad de la red de las moléculas se indica en azul y la de la superestructura en rojo. Del mismo modo las líneas en azul, en rojo y en negro indican de manera respectiva las direcciones de alta simetría de la red de las moléculas, de la superestructura y del sustrato de HOPG. De acuerdo con este modelo, el ángulo entre la superestructura y la red de las moléculas es de 7.6° y el ángulo entre esta última y la red atómica del grafito es de 19.8° . Por otra parte, las periodicidades de la red de las moléculas y de la superestructura son respectivamente 6.14 Å y 40.3 Å. Las flechas denotadas por números romanos apuntan al centro de cada una de las zonas en que puede dividirse la supercelda.

Según se observa en la Figura 4.17, en la zona I habría 19 moléculas. La molécula situada en el centro estaría centrada sobre un átomo de una de las dos subredes. Por otra parte, las moléculas restantes sufren desviaciones con respecto de las posiciones de adsorción en las

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCD A en grafeno

que el centro de sus respectivos anillos estaría situado sobre átomos del sustrato pertenecientes a la misma subred que el átomo en que se centra el anillo de la molécula central. Estas desviaciones van siendo progresivamente mayores a medida que nos alejamos de la molécula ubicada en el centro de la zona.

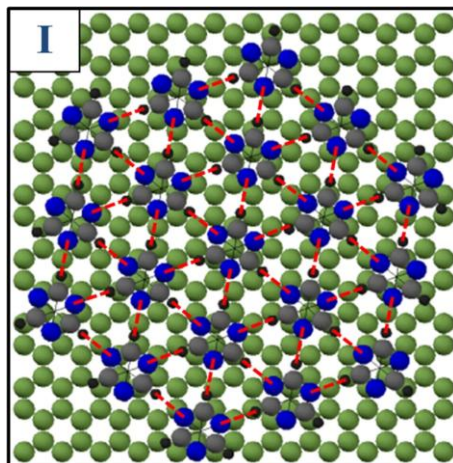


Figura 4.17. Ampliación de la zona I del modelo propuesto para la adsorción de 1,3,5-triacina en superficies de HOPG a bajas temperaturas. Las líneas rojas de trazo discontinuo indican la formación de enlaces de hidrógeno de tipo C-H...N entre moléculas vecinas.

De acuerdo con este modelo, la zona II presentaría 12 moléculas. Las tres situadas alrededor de la parte central tendrían el centro de su anillo ligeramente desplazado con respecto del centro de los átomos de la subred de la superficie de HOPG opuesta a la subred a la que pertenecen los átomos en torno a los cuales se adsorbían las moléculas en la zona I. Las restantes moléculas estarían todavía más desviadas con respecto de posiciones de adsorción sobre átomos de HOPG pertenecientes a la misma subred que en el caso de las moléculas en torno a la parte central de esta zona.

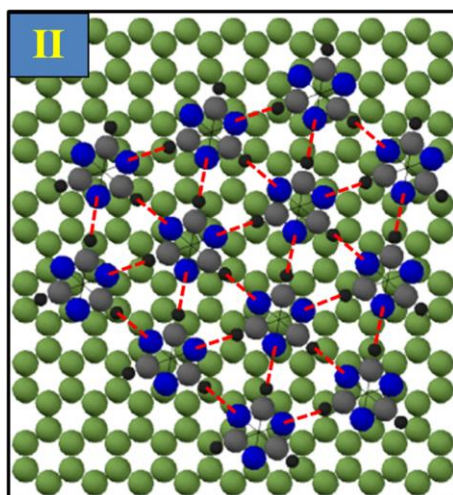


Figura 4.18. Ampliación de la zona II del modelo propuesto para la adsorción de 1,3,5-triacina en superficies de HOPG a bajas temperaturas. Las líneas rojas de trazo discontinuo indican la formación de enlaces de hidrógeno de tipo C-H...N entre moléculas vecinas.

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCD A en grafeno

Finalmente, la zona III presentaría 12 moléculas adsorbidas. Las tres alrededor del punto central de la zona estarían colocadas con su anillo molecular centrado en hexágonos de la estructura de tipo panal de abeja de la superficie del grafito, mientras que las otras 9 moléculas estarían ligeramente desplazadas con respecto de este mismo tipo de posiciones de adsorción.

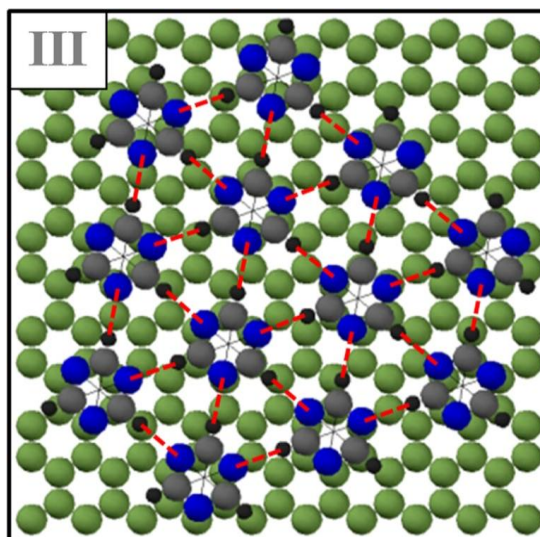


Figura 4.19. Ampliación de la zona III del modelo propuesto para la adsorción de 1,3,5-triacina en superficies de HOPG a bajas temperaturas. Las líneas rojas de trazo discontinuo indican la formación de enlaces de hidrógeno de tipo C-H...N entre moléculas vecinas.

Para acabar esta sección debe comentarse que, según se ha señalado ya, el estudio de la adsorción de moléculas de 1,3,5-triacina sobre superficies de HOPG se ha realizado a temperaturas del sustrato en el intervalo de 40-160 K. Los resultados obtenidos muestran que mientras que el ordenamiento molecular es prácticamente perfecto a temperaturas del sustrato en torno a 160 K, a temperaturas más bajas la red formada por las moléculas es altamente defectuosa.

4.1.3.3. Nucleación de islas de 1,3,5-triacina sobre sustratos de HOPG.

Una vez que las moléculas de 1,3,5-triacina se adsorben en la superficie de grafito, comienzan a difundir entre las diferentes posiciones de adsorción describiendo sobre la superficie un camino aleatorio que finalizará cuando una molécula se encuentre con otra o con un grupo de ellas, dando lugar a un agregado molecular o isla. Por su parte, los agregados o islas con un número de moléculas por debajo de un cierto valor son inestables y pueden desaparecer como consecuencia de la desagregación de moléculas. Por el contrario, las islas o agregados moleculares compuestos por un número de moléculas igual o superior a cierto

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDa en grafeno

valor son estables y continuarán su crecimiento mediante la incorporación de nuevas moléculas. El agregado molecular o isla estable compuesto por el menor número posible de moléculas se conoce como núcleo crítico. Todos estos procesos que se acaban de mencionar están descritos por la teoría de nucleación que predice una dependencia exponencial entre la densidad de islas y la temperatura del sustrato durante su exposición, así como una dependencia potencial de la densidad de islas con el ritmo de deposición. De manera más precisa, según la teoría de nucleación, esta dependencia de la densidad de islas con la temperatura del sustrato así como con el ritmo de deposición viene dada por la siguiente expresión [Venables'84, Michely'04]

$$\langle N \rangle = \eta \left[\frac{4\Omega^2 F}{a^2 \nu_0} \right]^\chi e^{\left[\frac{E_i + iE_d}{(i+2)kT} \right]} \quad [1]$$

donde i es el tamaño del núcleo crítico definido como el número mínimo de moléculas que forman una isla o un agregado molecular estable, $\langle N \rangle$ es el número medio de islas por celda unidad de la red de moléculas, F es el ritmo de deposición, ν_0 es el prefactor, E_i es la energía de ligadura correspondiente al agregado molecular que constituye el núcleo crítico, E_d es la barrera para la difusión de moléculas individuales, T es la temperatura del sustrato, Ω es el área de la celda unidad de las moléculas, a es el parámetro de red de la celda unidad del sustrato de grafito y $\chi = i/(i+2)$. El parámetro adimensional η depende del recubrimiento aunque en cierto intervalo de recubrimientos es usualmente tomado como una constante igual a 0.25 [Venables'84, Michely'04].

- **Determinación del tamaño del núcleo crítico:** Teniendo en cuenta la dependencia potencial entre la densidad de islas y el ritmo de deposición indicada por la expresión [1], el tamaño del núcleo crítico puede determinarse mediante experimentos consistentes en depositar cantidades iguales de 1,3,5-triacina, pero con ritmos diferentes, sobre superficies de grafito a una misma temperatura. Más concretamente, si la dependencia de la densidad de islas promedio $\langle N \rangle$ con el ritmo de adsorción F viene descrita correctamente por la ecuación [1], la dependencia entre el logaritmo neperiano de la densidad de islas y F debería ser lineal con pendiente χ . Es interesante notar que el tamaño del núcleo crítico puede ser, en general, dependiente de la temperatura. Por esta razón, este tipo de experimentos debe realizarse con el sustrato a una temperatura fija perteneciente al intervalo en el cual se realizarán los experimentos de determinación de la barrera de difusión que se describen más adelante. En la Figura 4.20a-c podemos ver una serie de imágenes de STM adquiridas sobre áreas iguales de

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDa en grafeno

500 x 500 nm² después de la adsorción de 1/3 ML de moléculas de 1,3,5-triacina a ritmos diferentes sobre superficies de HOPG a 43 K.

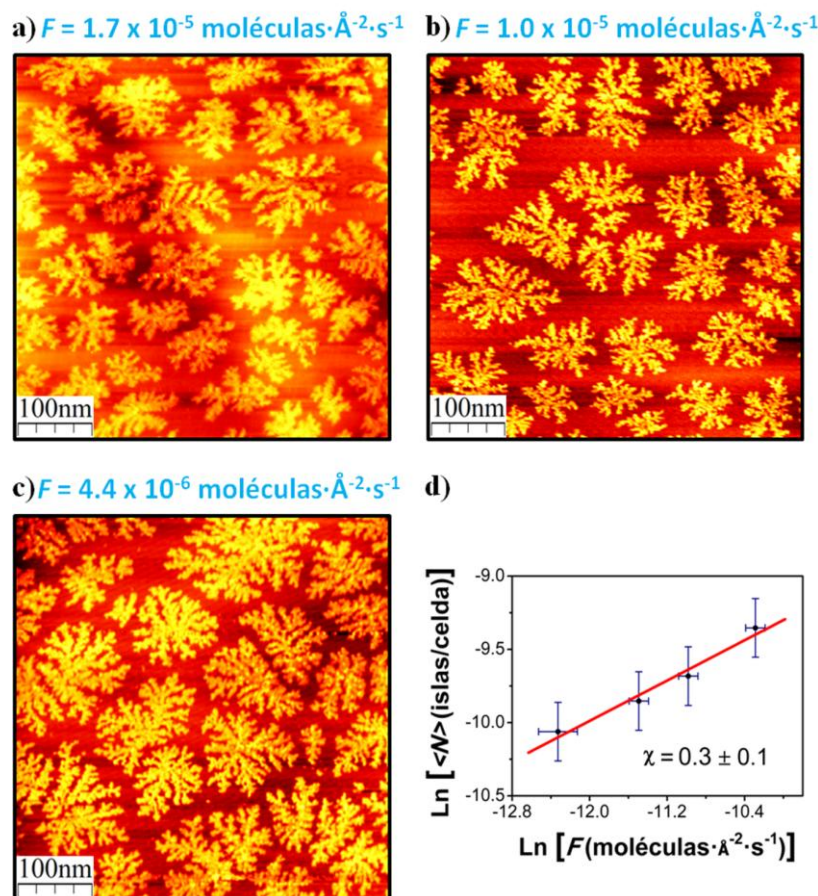


Figura 4.20. a)-c) Imágenes de STM adquiridas sobre áreas de 500 x 500 nm² después de la adsorción sobre ellas a 43 K de 1/3 ML de 1,3,5-triacina a diferentes ritmos de deposición: **a)** $F = 1.7 \times 10^{-5}$ moléculas·Å⁻²·s⁻¹. Parámetros de túnel: $I_T = 27$ pA y $V_s = 3.6$ V. **b)** $F = 1.0 \times 10^{-5}$ moléculas·Å⁻²·s⁻¹. Parámetros de túnel: $I_T = 30$ pA y $V_s = 3.3$ V. **c)** $F = 4.4 \times 10^{-6}$ moléculas·Å⁻²·s⁻¹. Parámetros de túnel: $I_T = 18$ pA y $V_s = 3.6$ V. **d)** Representación gráfica del logaritmo neperiano de la densidad promedio de islas $\langle N \rangle$ en función del ritmo de sublimación F . De la pendiente de la recta de ajuste obtenida por mínimos cuadrados representada en la gráfica mediante la línea roja se estima que el tamaño del núcleo crítico es de una sola molécula.

En estas imágenes puede observarse cómo la densidad de islas aumenta con el ritmo de deposición. De un modo más cuantitativo, en la Figura 4.20d se representan gráficamente los resultados de $\ln \langle N \rangle$ frente a F obtenidos en los experimentos realizados. A partir del ajuste a una recta por mínimos cuadrados se obtiene que $\chi = 0.3 \pm 0.1$, en buen acuerdo con el valor de $\chi = 1/3$ que cabría esperar para el caso en el que el tamaño del núcleo crítico sea de una molécula. Así, según nuestros resultados el núcleo crítico es 1; esto significa que los dímeros de moléculas son estables y no difunden. Es interesante comparar este resultado con los obtenidos mediante cálculos teóricos por Kim *et al.* según los cuales los dímeros de moléculas de 1,3,5-triacina en la fase gas son estables mediante la formación de dos enlaces de hidrógeno del tipo C-H...N entre ellas [Kim'03].

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDA en grafeno

- **Determinación de la barrera de difusión y del prefactor:** Si tenemos en cuenta la dependencia exponencial indicada en la ecuación [1] entre la densidad promedio de islas $\langle N \rangle$ y la temperatura T del sustrato durante su exposición, un gráfico del tipo Arrhenius del $\ln \langle N \rangle$ en función de $1/T$ debería presentar una dependencia lineal. En este caso, de la pendiente de la recta de ajuste se debería poder obtener la barrera de difusión E_d y, a partir de su ordenada en el origen, el prefactor ν_0 . La Figura 4.21 muestra una serie de imágenes de STM adquiridas sobre áreas de $500 \times 500 \text{ nm}^2$ de superficies de HOPG después de la adsorción de $1/3$ de ML de 1,3,5-triacina a un mismo ritmo sobre el sustrato de grafito a diferentes temperaturas.

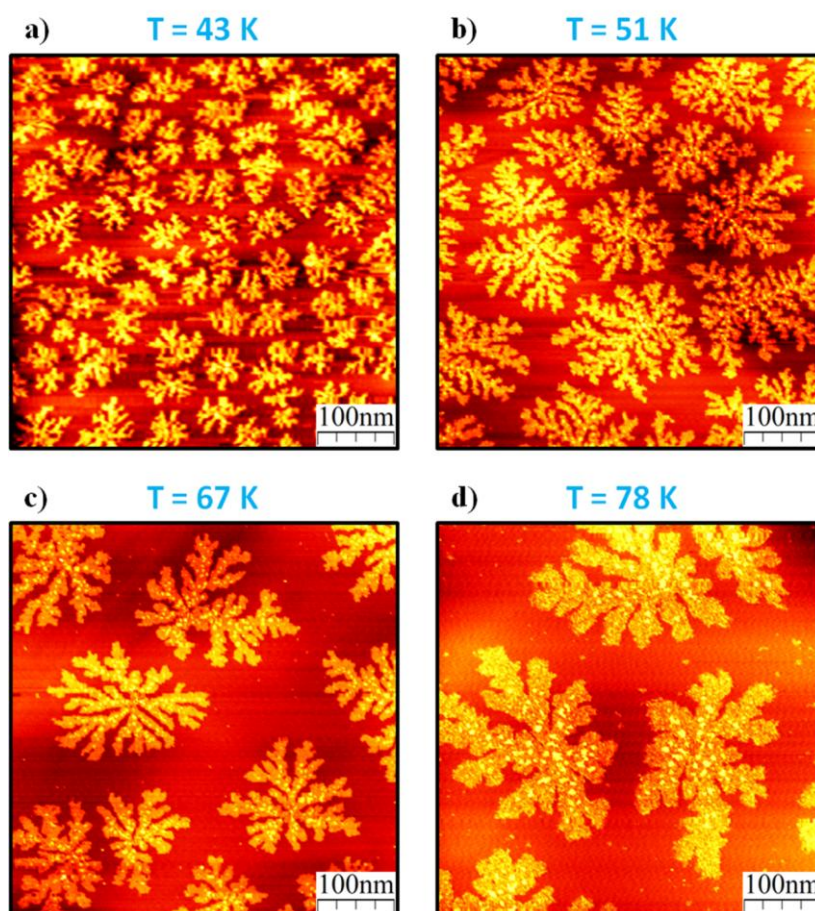


Figura 4.21. Imágenes de STM adquiridas a una temperatura de 43 K después de la exposición a 3 L de 1,3,5-triacina con un ritmo de deposición de $F = 3.4 \times 10^{-5} \text{ moléculas} \cdot \text{\AA}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ del sustrato de HOPG a una temperatura de **a)** 43 K; Parámetros de túnel: $I_T = 48 \text{ pA}$ y $V_s = +3.5 \text{ V}$; **b)** 51 K; Parámetros de túnel: $I_T = 9 \text{ pA}$ y $V_s = +3.6 \text{ V}$; **c)** 67 K; Parámetros de túnel: $I_T = 8 \text{ pA}$ y $V_s = +3.6 \text{ V}$ y **d)** 78 K; Parámetros de túnel: $I_T = 7 \text{ pA}$ y $V_s = +3.3 \text{ V}$. El tamaño de las imágenes es de $500 \times 500 \text{ nm}^2$.

Podemos observar cómo la densidad de islas disminuye de manera bastante acusada cuando la temperatura de exposición de la superficie aumenta. En particular, de la Figura 4.21 se deduce que la densidad de islas disminuye aproximadamente un factor 20 al aumentar solamente 35 K la temperatura del sustrato de HOPG.

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDa en grafeno

Los datos extraídos de este tipo de experimentos se representan en el gráfico de tipo Arrhenius mostrado en la Figura 4.22. Teniendo en cuenta la expresión [1] y que, según se ha determinado anteriormente, el tamaño del núcleo crítico es de una molécula, la recta de ajuste del Arrhenius mostrado en la Figura 4.22 permite obtener tanto la barrera de difusión como el prefactor. En particular, de la pendiente de la recta de ajuste se extrae un valor $E_d = 55 \pm 8$ meV para la barrera de difusión de moléculas individuales de 1,3,5-triacina sobre la superficie de grafito. Asimismo del corte de esta recta de ajuste con el eje vertical, se obtiene un valor de $10^{14 \pm 1}$ Hz para el prefactor. El valor tan pequeño de la barrera de difusión es indicativo de una débil interacción del sustrato de HOPG con las moléculas de 1,3,5-triacina. Sin embargo, este valor es mucho mayor que el obtenido recientemente por Fouquet *et al.* [Fouquet'09] mediante cálculos teóricos para la barrera de difusión de moléculas individuales de benceno sobre superficies de HOPG ($E_d = 11 \pm 2$ meV). Asimismo, es también notablemente mayor que $E_d = 17 \pm 12$ meV obtenido posteriormente, mediante el estudio experimental de la difusión de benceno en superficies de HOPG realizado por Hedgeland *et al.* [Hedgeland'09]. Por tanto, según estos resultados, la sustitución de tres grupos C-H en posiciones alternas del anillo de benceno por tres átomos de nitrógeno tiene como resultado un aumento de la barrera de difusión sobre superficies de grafito, lo que a su vez sugiere una mayor interacción molécula-sustrato. Esto estaría en buen acuerdo con cálculos DFT publicados por Wuest *et al.* para superficies de grafeno, en los que se observa que la sustitución de grupos C-H por átomos de nitrógeno en el anillo de benceno provoca una disminución de la densidad electrónica alrededor de los átomos de carbono de la molécula [Wuest'10]. Esto trae como resultado una mayor interacción molécula-sustrato.

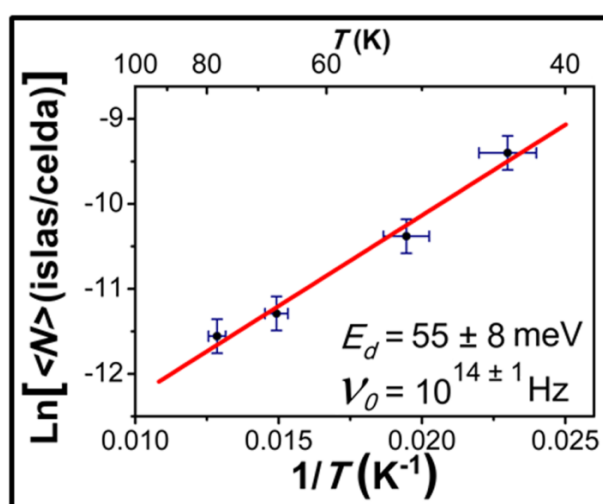


Figura 4.22. Gráfica de tipo Arrhenius para la densidad de islas promedio $\langle N \rangle$. Tanto la barrera de difusión como el factor preexponencial se obtienen a partir de la recta de ajuste representada por la línea roja que ha sido obtenida por mínimos cuadrados. La altura de la barrera de potencial que se extrae para la difusión de una molécula individual de 1,3,5-triacina sobre la superficie de HOPG es $E_d = 55 \pm 8$ meV.

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCD A en grafeno

En resumen, a diferencia de lo que sucedía sobre Cu(111), en esta sección se ha observado que sobre sustratos de HOPG las moléculas de 1,3,5-triacina son adsorbidas con el anillo molecular paralelo a la superficie en todo el rango de temperaturas estudiado. Además, se ha obtenido experimentalmente un pequeño valor para la barrera de difusión de una molécula individual de 1,3,5-triacina sobre superficies de HOPG. A continuación se describen los resultados obtenidos en el estudio del crecimiento de 1,3,5-triacina en superficies de HOPG.

4.1.4. Crecimiento de 1,3,5-triacina sobre sustratos de grafeno/Pt(111).

4.1.4.1. Procedimiento experimental.

La limpieza de las superficies de Pt(111) así como el posterior crecimiento de grafeno por CVD de baja presión (en UHV) han sido efectuados siguiendo exactamente la misma metodología descrita en el capítulo 2.

Asimismo, la exposición de la superficie de grafeno/Pt(111) a temperaturas inferiores a 100 K a 1,3,5-triacina se realizó mediante el mismo procedimiento detallado en la sección 4.1.3.1 para el caso de las superficies de HOPG. Además, de los experimentos de calibración efectuados mediante STM se deduce que, al igual que se observó para las superficies de HOPG, la exposición de la superficie de grafeno/Pt(111) a temperaturas inferiores a 100 K a 3 L de 1,3,5-triacina daba lugar también a la adsorción de 1/3 ML. Debe mencionarse que, de nuevo, estos recubrimientos de 1/3 de ML no están referidos con respecto de la densidad atómica de la superficie de grafeno/Pt(111). La definición de monocapa que se emplea en este caso toma como referencia el recubrimiento de saturación para la red hexagonal de moléculas con una densidad de 3.0×10^{14} moléculas/cm² que, según se verá en la sección 4.1.4.2, se forma sobre la superficie de grafeno/Pt(111). Por último, del mismo modo que se hacía para los sustratos de HOPG, una vez expuesta la superficie de grafeno/Pt(111) a la temperatura deseada en el intervalo entre 40 y 100K, las muestras resultantes se enfriaban a 40 K para realizar las medidas de STM.

4.1.4.2. Adsorción de 1,3,5-triacina sobre sustratos de grafeno/Pt(111).

La exposición de superficies de grafeno/Pt(111) a temperaturas inferiores a 100 K a 1,3,5-triacina tiene como resultado la formación de islas dendríticas similares a las observadas sobre los sustratos de HOPG [Martinez-Galera'11b]. En la Figura 4.23a podemos ver una

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDa en grafeno

imagen de STM en la que se observan este tipo de islas formadas sobre una región de $300 \times 300 \text{ nm}^2$ de la superficie de grafeno/Pt(111). Asimismo, en imágenes de STM como las de las Figuras 4.23 b y c, se puede apreciar una red de protuberancias brillantes con simetría hexagonal y parámetro de red en torno a 6.3 Å que componen estas islas. La celda unidad de esta red ordenada de protuberancias brillantes se indica en amarillo en la Figura 4.23c. Además, en imágenes de STM de alta resolución adquiridas a bajos potenciales de túnel como la mostrada en la Figura 4.23c, estas protuberancias se observan como unidades compuestas por tres lóbulos con simetría tres. Por tanto, es razonable asociar cada una de estas protuberancias con moléculas de 1,3,5-triacina adsorbidas con su plano molecular paralelo a la superficie. En esta configuración es de esperar un mayor predominio de los orbitales π del anillo molecular en la interacción molécula-substrato.

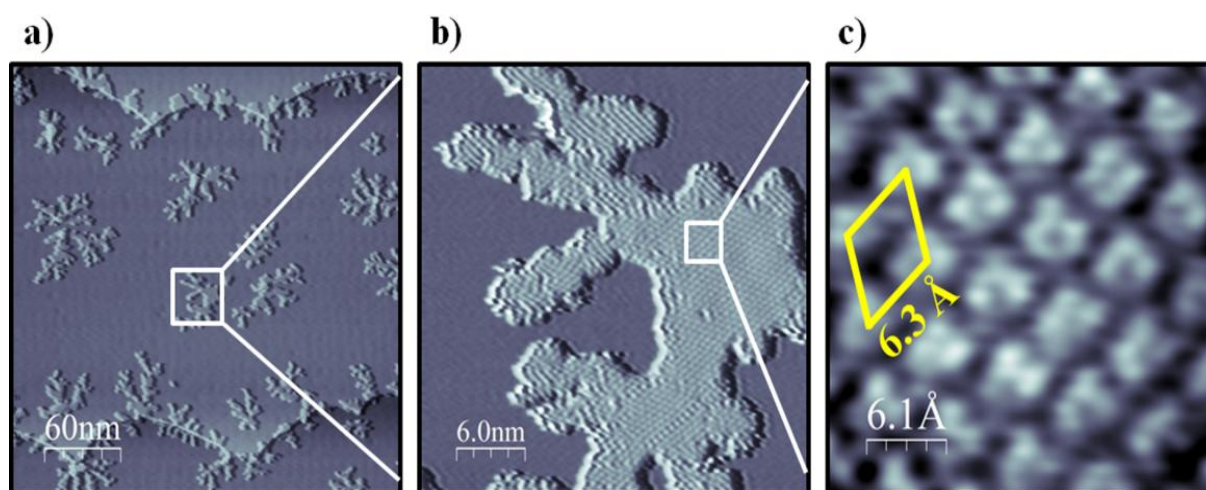


Figura 4.23. Imágenes de STM que muestran la presencia de islas dendríticas crecidas después de la exposición a 1,3,5-triacina de la superficie de grafeno/Pt(111) a 44 K. **a)**, **b)** y **c)** son sucesivas ampliaciones de una misma región. En **b** y **c)** se puede observar una red ordenada de protuberancias con simetría hexagonal y periodicidad 6.3 Å que componen las islas. Además, en **c)** se observa cada una de las protuberancias como un conjunto de 3 lóbulos con la simetría tres de la molécula, lo que sugiere que dichas protuberancias podrían tratarse de moléculas de 1,3,5-triacina adsorbidas con su anillo paralelo a la superficie de grafeno/Pt(111). Los tamaños de las imágenes son **a)** $300 \times 300 \text{ nm}^2$, **b)** $34 \times 34 \text{ nm}^2$ y **c)** $2.9 \times 2.9 \text{ nm}^2$. Los parámetros de túnel son **a)** $I_T = 0.29 \text{ nA}$, $V_s = +1.2 \text{ V}$, **b)** $I_T = 0.29 \text{ nA}$, $V_s = +0.5 \text{ V}$ y **c)** $I_T = 0.29 \text{ nA}$, $V_s = +0.27 \text{ V}$. Todas las imágenes están medidas a una temperatura de 44 K.

Al igual que para la fase 3×3 del sistema 1,3,5-triacina/Cu(111) y la observada en el sistema 1,3,5-triacina/HOPG, el mapa ESP de la Figura 4.4a ha permitido también en el sistema 1,3,5-triacina/grafeno/Pt(111) la interpretación de imágenes adquiridas en condiciones similares a la mostrada en la Figura 4.23c. Así, en la Figura 4.24 mostramos una imagen de STM con resolución intramolecular adquirida también a bajos potenciales de túnel cuya interpretación mediante el mapa ESP calculado para la molécula de 1,3,5-triacina nos ha permitido superponer sobre ella un esquema que ilustra la orientación de las moléculas.

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDA en grafeno

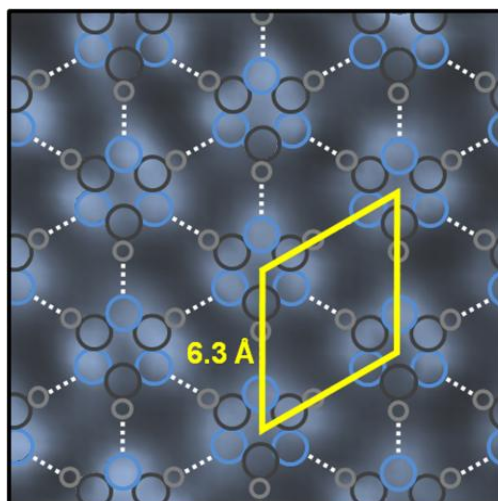


Figura 4.24. Imagen de STM con resolución intramolecular en la que se ha superpuesto una red de moléculas cuya orientación ha sido determinada a partir de la interpretación de esta imagen mediante el mapa ESP calculado para la molécula de 1,3,5-triacina en fase gas y que se representó en la Figura 4.4a. Parámetros de túnel: $I_T = 0.29 \text{ nA}$ y $V_s = +0.27 \text{ V}$; tamaño: $2 \times 2 \text{ nm}^2$. Las líneas blancas de trazo discontinuo representan la posible formación de enlaces de hidrógeno de tipo $\text{C-H}\cdots\text{N}$ entre moléculas vecinas.

Además, imágenes como la que se muestra en la Figura 4.25 en la que se observa resolución en la superficie de grafeno/Pt(111) y, al mismo tiempo, en la red de moléculas nos han permitido determinar un ángulo de rotación de $\sim 21^\circ$ entre ambas redes.

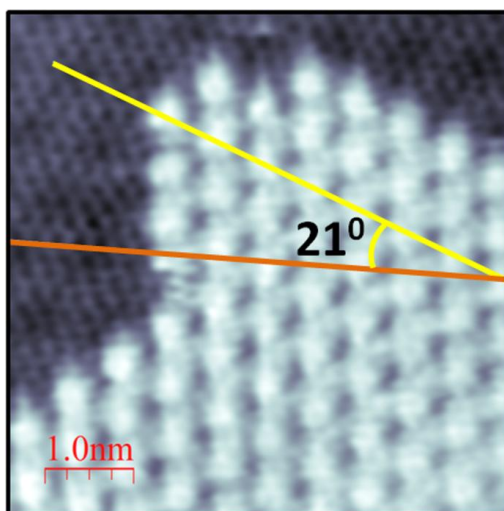


Figura 4.25. Imagen de STM donde se observan de manera simultánea la red de la superficie de grafeno/Pt(111) así como la red formada por las moléculas de 1,3,5-triacina. El ángulo medido entre ambas es de 21° . Parámetros de túnel: $I_T = 0.76 \text{ nA}$ y $V_s = +0.3 \text{ V}$; tamaño: $5.7 \times 5.7 \text{ nm}^2$.

Al igual que sucedía en el caso del sustrato de HOPG, la superposición de la red de moléculas de 1,3,5-triacina con respecto de la red del grafeno da lugar a la formación de una superestructura coincidente. En la Figura 4.26 se muestra una imagen de STM de esta superestructura cuya celda unidad se indica en rojo. A partir de imágenes de STM como la

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCD A en grafeno

mostrada en la Figura 4.26 se ha obtenido un valor de 4.3 nm para la periodicidad de la supercelda y un ángulo de rotación de 23° entre ésta y la red de las moléculas.

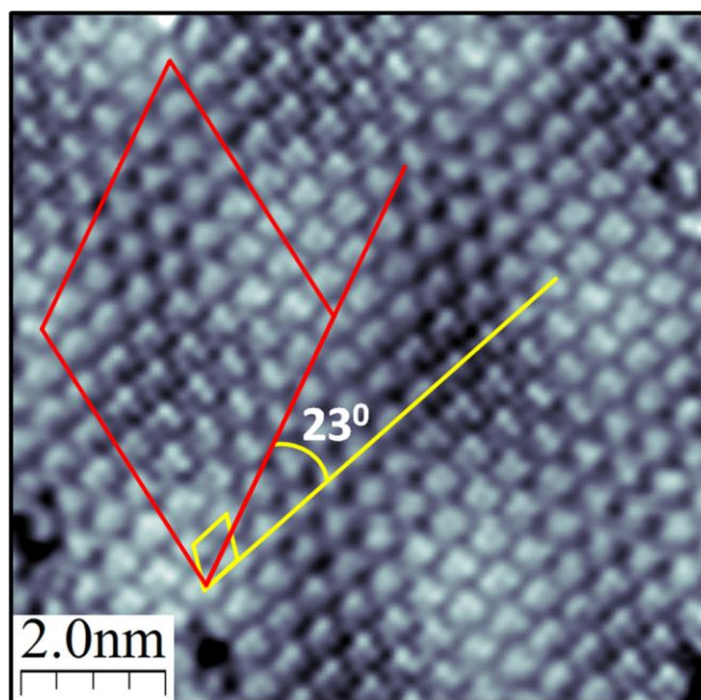


Figura 4.26. Imagen de STM donde se observa la superestructura formada después de la exposición a 1,3,5-triacina de la superficie de grafeno/Pt(111) a bajas temperaturas. En el caso concreto de esta imagen la temperatura de la muestra de grafeno/Pt(111) durante su exposición a 1,3,5-triacina fue de 45 K. El ángulo medido entre la celda unidad de la superestructura y la red molecular es de 23°. Parámetros de túnel: $I_T = 0.29$ nA y $V_s = +0.3$ V; tamaño: 9.6×9.6 nm². La imagen fue adquirida a una temperatura de la muestra de 45 K.

De acuerdo con estos resultados se ha elaborado un modelo estructural consistente en una supercelda con periodicidad $(2\sqrt{79} \times 2\sqrt{79}) - R43^\circ$ con respecto de la red de la superficie de grafeno que reproduce perfectamente la superestructura observada en las imágenes de STM. En base a este modelo la celda unidad tendría 49 moléculas por lo que presentaría un recubrimiento nominal de 0.155 ML que, a su vez, equivaldría a una densidad molecular de 3.0×10^{14} moléculas/cm². En la Figura 4.27 se muestra una representación del modelo propuesto del que, además, se extrae una distancia de 2.49 Å entre los átomos de hidrógeno y de nitrógeno de moléculas adyacentes. Esta distancia es consistente con la formación de enlaces de hidrógeno de tipo C-H...N entre moléculas vecinas. Con el objetivo de hacer más cómoda la interpretación de este modelo se ha dividido la supercelda en tres áreas diferentes que se muestran por separado en las Figuras 4.28, 4.29 y 4.30. En relación con este modelo conviene puntualizar que, por simplicidad, solamente se ha considerado la capa de grafeno sin tener en cuenta el sustrato de Pt(111). De nuevo, los átomos de carbono de la superficie de grafeno se muestran en verde para diferenciarlos de los átomos de carbono de la molécula de 1,3,5-triacina que se muestran en gris.

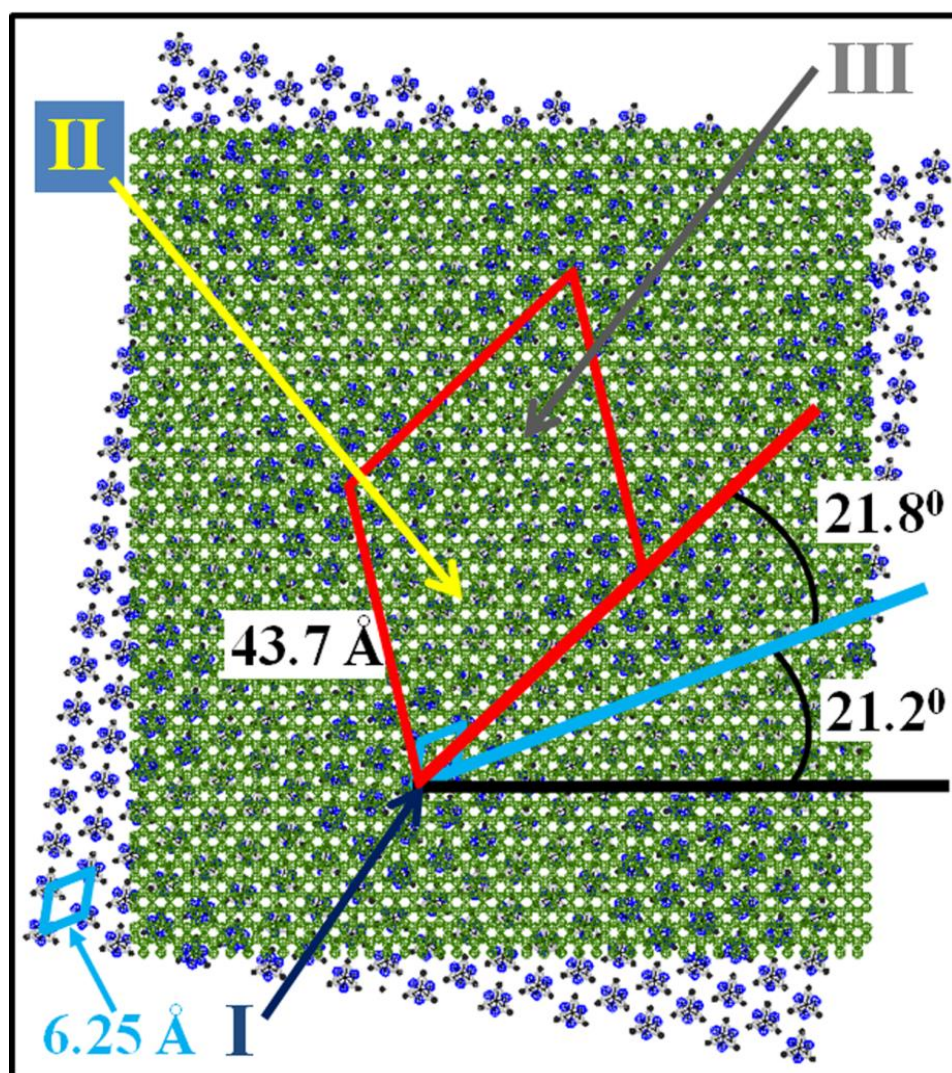


Figura 4.27. Representación esquemática del modelo propuesto para la adsorción de 1,3,5-triacina sobre superficies de grafeno/Pt(111). De acuerdo con el modelo propuesto, la superestructura observada en las imágenes de STM se correspondería con una supercelda coincidente con 49 moléculas y una periodicidad de $(2\sqrt{79} \times 2\sqrt{79}) - R43^\circ$ con respecto de la superficie de grafeno/Pt(111). En este punto conviene señalar que por simplicidad no se ha introducido en el modelo la red atómica de la superficie del sustrato de Pt(111). La celda unidad de la red molecular se indica en azul y la de la superestructura en rojo. Asimismo, las líneas en azul, en rojo y en negro señalan las direcciones de alta simetría de la red de las moléculas, de la superestructura y de la superficie de grafeno respectivamente. Según este modelo, puede observarse que el ángulo entre la superestructura y la red de las moléculas sería de 21.8° mientras que el ángulo entre esta última y la red de la superficie de grafeno sería de 21.2° . Finalmente, las periodicidades de las redes de las moléculas y de la superestructura extraídas del modelo son respectivamente 6.25 \AA y 43.7 \AA . Las flechas denotadas por números romanos señalan el centro de cada una de las zonas en que puede dividirse la supercelda.

De acuerdo con el modelo presentado en la Figura 4.27, en la zona I habría 19 moléculas. La molécula adsorbida en la posición más interna de la zona presentaría su anillo centrado sobre un átomo de carbono del sustrato. En cambio, el centro del anillo molecular de las otras moléculas se desvía progresivamente de posiciones de adsorción ubicadas sobre átomos pertenecientes a la misma subred a la que pertenece el átomo sobre el cual se sitúa el centro del anillo de la molécula que se encuentra en el interior.

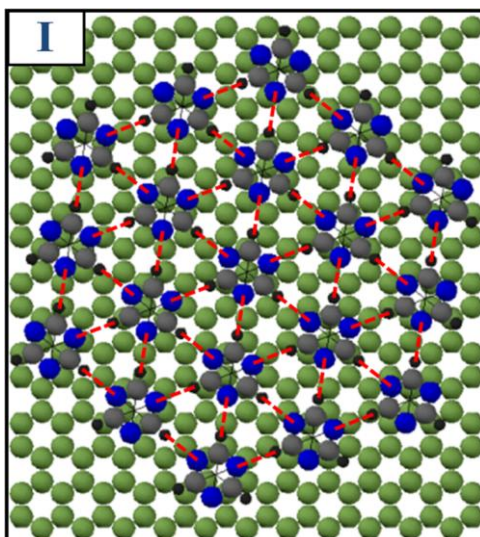


Figura 4.28. Ampliación de la zona I del modelo propuesto para la adsorción de 1,3,5-triacina en superficies de grafeno crecido epitaxialmente sobre sustratos de Pt(111) a bajas temperaturas. Las líneas rojas de trazo discontinuo indican la formación de enlaces de hidrógeno de tipo C-H...N entre moléculas vecinas.

La zona II posee 15 moléculas, las 3 moléculas en el interior de la zona presentan su anillo casi centrado sobre átomos de carbono pertenecientes a la subred contraria a la que pertenecen los átomos en torno a los cuales se centran las moléculas de la zona I. Del mismo modo, las demás moléculas de la zona II presentan mayores desviaciones con respecto de este tipo de posiciones.

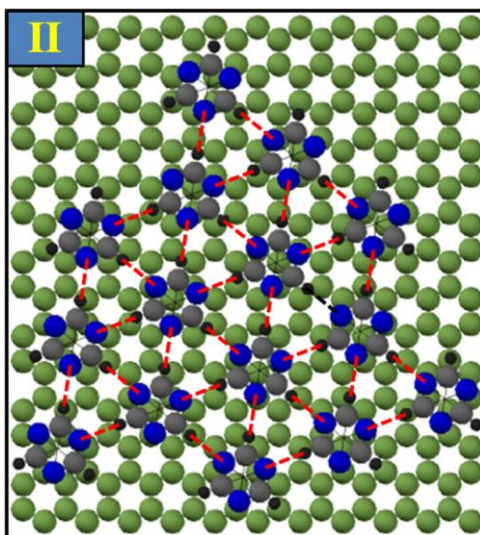


Figura 4.29. Ampliación de la zona II del modelo propuesto para la adsorción de 1,3,5-triacina en superficies de grafeno crecido epitaxialmente sobre sustratos de Pt(111) a bajas temperaturas. Las líneas rojas de trazo discontinuo indican la formación de enlaces de hidrógeno de tipo C-H...N entre moléculas vecinas.

La zona III contiene 15 moléculas. Las tres en posiciones más internas están localizadas con su anillo molecular casi centrado en los hexágonos de la estructura del tipo panal de abeja

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDA en grafeno

del grafeno. Por el contrario, las restantes moléculas, a medida que se alejan del centro de la zona, presentan mayores desviaciones con respecto de ese tipo de posiciones de adsorción.

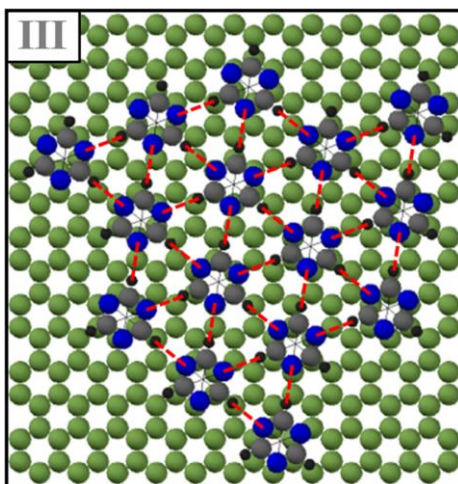


Figura 4.30. Ampliación de la zona III del modelo propuesto para la adsorción de 1,3,5-triacina en superficies de grafeno crecido epitaxialmente sobre sustratos de Pt(111) a bajas temperaturas. Las líneas rojas de trazo discontinuo indican la formación de enlaces de hidrógeno de tipo C-H...N entre moléculas vecinas.

Es conveniente finalizar esta sección comentando que, como hemos podido ver a lo largo de las secciones 4.1.3.2 y 4.1.4.2, existen algunas diferencias entre las estructuras formadas por las moléculas de 1,3,5-triacina sobre superficies de HOPG y de grafeno/Pt(111). En particular de especial interés es el hecho de que, según se deduce de los modelos estructurales propuestos para la adsorción de 1,3,5-triacina en ambos sustratos, la distancia de los enlaces de hidrógeno C-H...N es mayor sobre superficies de grafeno/Pt(111) que en HOPG. Este asunto será discutido en mayor profundidad en la sección 4.1.5.

4.1.4.3. Nucleación de islas de 1,3,5-triacina sobre superficies de grafeno/Pt(111).

De manera análoga a como se realizó en la sección 4.1.3.3 sobre superficies de HOPG, en la presente sección se emplea la teoría de nucleación con el objetivo de obtener valiosa información acerca de la difusión de moléculas de 1,3,5-triacina sobre superficies de grafeno/Pt(111).

- **Determinación del tamaño del núcleo crítico:** Con este fin, teniendo de nuevo en cuenta la dependencia potencial entre la densidad de islas y el ritmo de adsorción indicada en [1] se han realizado experimentos consistentes en exponer superficies de grafeno/Pt(111) a una misma temperatura a la misma cantidad de 1,3,5-triacina pero a ritmos diferentes. Los resultados obtenidos en estos experimentos se cuantifican en el gráfico mostrado en la Figura

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDa en grafeno

4.31. A partir de la pendiente de la recta de ajuste y haciendo nuevamente uso de la expresión [1] se extrae que $\chi = 0.3 \pm 0.2$, en consistencia con un valor de $i = 1$ (recuérdese que por definición $\chi = i/(i+2)$) para el tamaño del núcleo crítico. Esto implica, por tanto, que los dímeros de 1,3,5-triacina son estables.

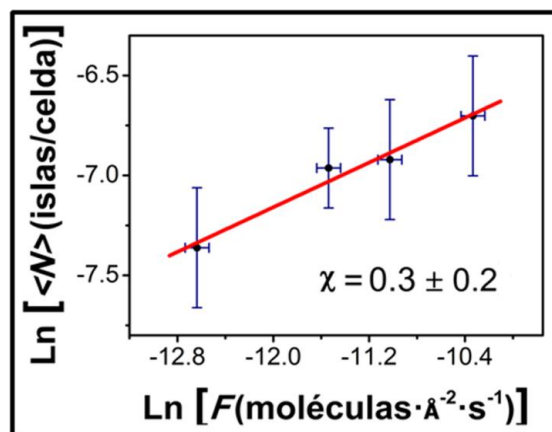


Figura 4.31. Representación gráfica del logaritmo neperiano del número medio de islas $<N>$ en función del ritmo de sublimación F . De la pendiente de la recta de ajuste obtenida por mínimos cuadrados representada en la gráfica mediante la línea roja se estima que el tamaño del núcleo crítico es de una sola molécula.

- **Determinación de la barrera de difusión y del prefactor:** De manera análoga al caso de superficies de HOPG, la teoría de nucleación, a través de la dependencia exponencial entre la densidad de islas y la temperatura del sustrato, ha permitido extraer el prefactor y la barrera de difusión de moléculas de 1,3,5-triacina sobre superficies de grafeno/Pt(111). Para ello se han realizado experimentos consistentes en exponer superficies de grafeno/Pt(111) a diferentes temperaturas a la misma cantidad de 1,3,5-triacina y con el mismo ritmo. La Figura 4.32 muestra un conjunto de imágenes de STM adquiridas sobre áreas de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ de superficies de grafeno/Pt(111) después de la adsorción de $1/3 \text{ ML}$ de 1,3,5-triacina a un mismo ritmo mientras se mantiene el sustrato de grafeno a diferentes temperaturas. En ellas podemos ver cómo, de manera consistente con las predicciones de la teoría de nucleación, se observa que la densidad de islas disminuye al aumentar la temperatura del sustrato durante su exposición, mientras que el tamaño de las mismas aumenta al aumentar la temperatura. Mediante experimentos de este tipo se ha elaborado el gráfico de tipo Arrhenius mostrado en la Figura 4.33. Haciendo uso nuevamente de [1], a partir del ajuste de los datos representados en dicho gráfico, se extrae un valor $E_d = 68 \pm 9 \text{ meV}$ para la barrera de difusión de una molécula individual de 1,3,5-triacina sobre la superficie de grafeno/Pt(111) así como un valor $\nu_0 = 10^{12 \pm 1} \text{ Hz}$ para el prefactor. En relación con este aspecto resulta especialmente interesante señalar que la barrera de difusión obtenida para la molécula de 1,3,5-triacina sobre la superficie de grafeno/Pt(111) es mayor que sobre la superficie de HOPG. En la sección 4.1.5 se discutirán en mayor detalle las posibles causas de esta diferencia observada.

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDA en grafeno

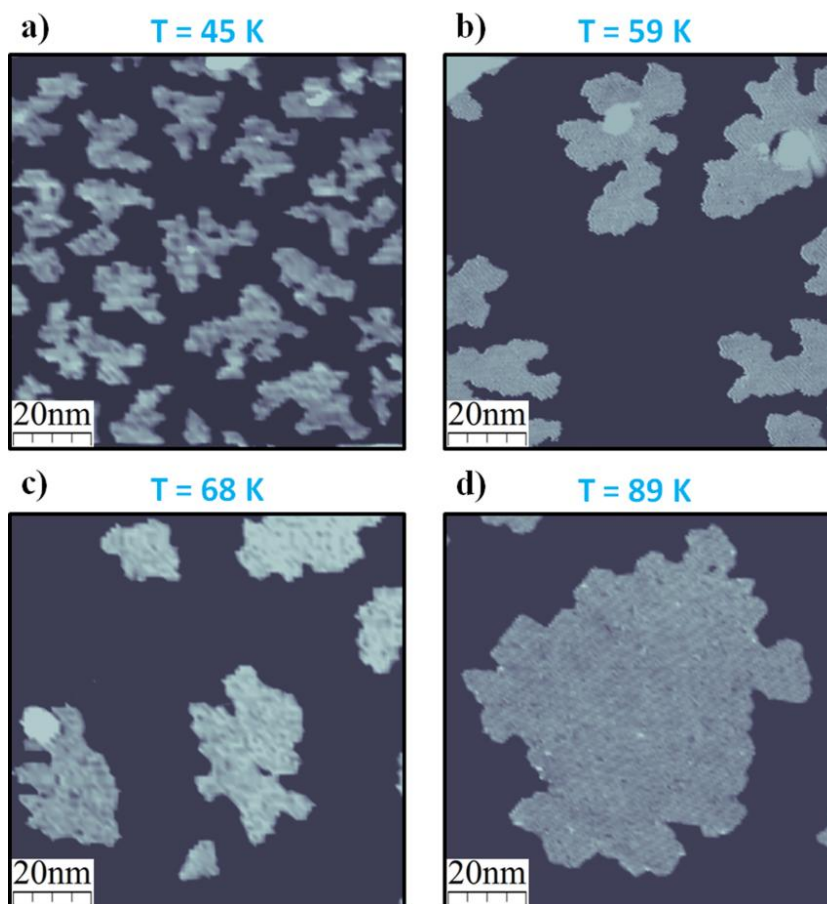


Figura 4.32. Imágenes de STM adquiridas sobre áreas de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ después de la exposición a 3 L con un ritmo de deposición de $F = 3.4 \times 10^{-5} \text{ moléculas} \cdot \text{\AA}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ de la superficie de grafeno/Pt(111) a distintas temperaturas: **a)** 45 K; Parámetros de túnel: $I_T = 60 \text{ pA}$ y $V_s = +2.9 \text{ V}$; **b)** 59 K; Parámetros de túnel: $I_T = 90 \text{ pA}$ y $V_s = +2.0 \text{ V}$; **c)** 68 K; Parámetros de túnel: $I_T = 130 \text{ pA}$, $V_s = +2.0 \text{ V}$ y **d)** 89 K; Parámetros de túnel: $I_T = 70 \text{ pA}$, $V_s = +2.6 \text{ V}$. Todas las imágenes se han medido a 43 K.

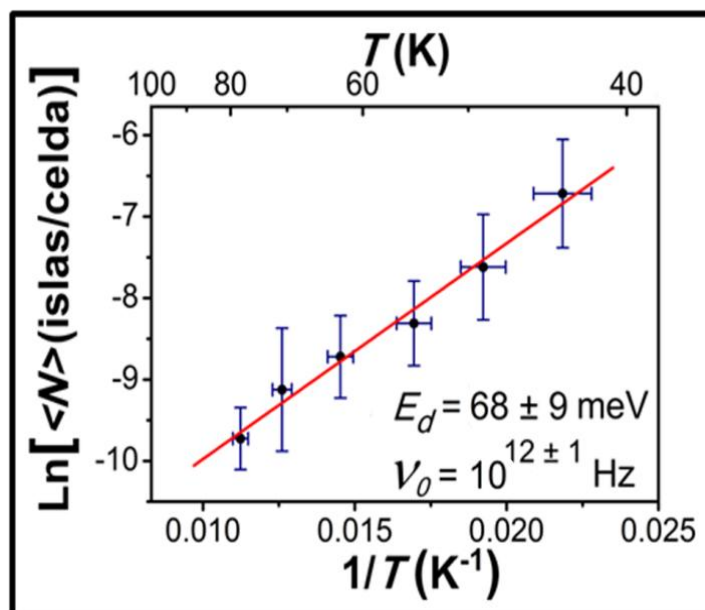


Figura 4.33. Gráfica de tipo Arrhenius para la densidad de islas promedio $\langle N \rangle$. La línea roja representa la recta de ajuste obtenida por mínimos cuadrados. El valor que se extrae para la barrera de difusión de una molécula individual de 1,3,5-triacina sobre la superficie de grafeno/Pt(111) es $E_d = 68 \pm 9 \text{ meV}$.

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCD A en grafeno

- **Dependencia con el patrón de Moiré:** Un aspecto importante a analizar es la posible influencia de la orientación rotacional de la capa de grafeno con respecto de la superficie de Pt(111) en la adsorción y difusión de moléculas de 1,3,5-triacina. En la Figura 4.34 se muestran dos imágenes de STM adquiridas después de la adsorción a 68 K de $1/3$ de ML de 1,3,5-triacina con un ritmo $F = 3.4 \times 10^{-5}$ moléculas·Å⁻²·s⁻¹, sobre áreas de la muestra de grafeno/Pt(111) que presentan diferentes patrones de moiré. En particular, las periodicidades de los patrones de moiré presentes en las regiones de la capa de grafeno observadas en las imágenes de STM de las Figuras 4.34 a y b son, respectivamente, $[(\sqrt{61} \times \sqrt{61}) - R26.3^\circ]_G$ y $(3 \times 3)_G$, ambas referidas a la periodicidad atómica de la red de grafeno. La densidad de islas de la Figura 4.34a es 2.3×10^{-4} islas/celda y en la Figura 4.34b es 2.0×10^{-4} islas/celda. Ambos valores están razonablemente cercanos al valor de 1.6×10^{-4} islas/celda obtenido para la densidad de islas promedio en superficies de grafeno/Pt(111) después de su exposición a 68 K a 3 L de 1,3,5-triacina en las mismas condiciones que las superficies mostradas en las Figuras 4.34 a y b. Asimismo, es posible observar que la diferencia entre ambos valores y, entre cada uno de ellos y el promedio, están dentro del valor de 0.8×10^{-4} islas/celda obtenido para la desviación estándar de la densidad de islas a esta temperatura de exposición del sustrato en las condiciones anteriormente mencionadas.

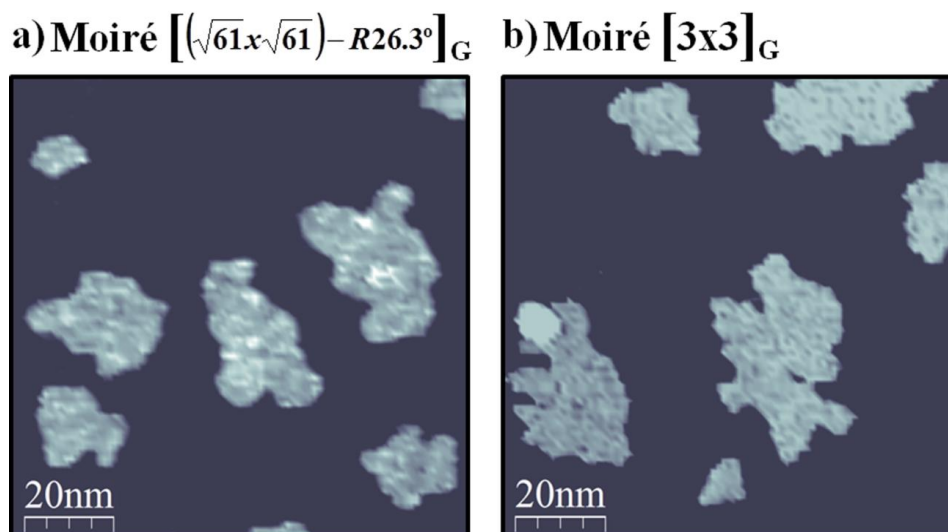


Figura 4.34. Imágenes de STM adquiridas sobre áreas de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ después de la exposición a 3 L con un ritmo de deposición de $F = 3.4 \times 10^{-5}$ moléculas·Å⁻²·s⁻¹ de la superficie de grafeno/Pt(111) a una temperatura de 68 K. **a)** El patrón de moiré de la capa de grafeno tiene una periodicidad de $[(\sqrt{61} \times \sqrt{61}) - R26.3^\circ]_G$ con respecto de la red del grafeno. Parámetros de túnel: $I_T = 80 \text{ pA}$ y $V_s = +2.4 \text{ V}$; **b)** La capa de grafeno presenta el patrón de moiré cuya superestructura con respecto de la red de la superficie de grafeno tiene una periodicidad $(3 \times 3)_G$. Parámetros de túnel: $I_T = 130 \text{ pA}$ y $V_s = +2.0 \text{ V}$.

Esta falta de una dependencia significativa (dentro de nuestro error experimental) de la barrera de difusión con el patrón de moiré presente en la superficie de grafeno/Pt(111) puede

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCD A en grafeno

relacionarse con la observada en otros resultados experimentales obtenidos en esta superficie. A modo de ejemplo, conviene recordar que, según se vio en el capítulo 2, Sutter *et al.* no observaron cambios significativos mediante experimentos de fotoemisión en la posición del punto de Dirac del grafeno/Pt(111) en diferentes patrones de moiré [Sutter'09]. Por otra parte en experimentos realizados en el grupo de investigación al que pertenece el autor de la presente memoria, y en los que colaboró activamente, no se ha observado una influencia de la periodicidad del moiré en la estructura electrónica de vacantes individuales en grafeno/Pt(111) [Ugeda'11].

4.1.5. Semejanzas y diferencias en los sistemas 1,3,5-triacina/Cu(111), 1,3,5-triacina/HOPG y 1,3,5-triacina/grafeno/Pt(111).

En esta sección resumiremos de forma precisa los resultados obtenidos referentes a la adsorción y difusión de moléculas de 1,3,5-triacina sobre superficies de Cu(111), HOPG y grafeno crecido epitaxialmente sobre superficies de Pt(111), haciendo especial hincapié en las semejanzas y diferencias encontradas para estos sustratos.

En primer lugar, nuestros resultados sugieren que cuando las superficies de Cu(111) a temperaturas cercanas a 170 K son expuestas a 1,3,5-triacina las moléculas son adsorbidas con su plano molecular inclinado con respecto de la superficie. En cambio, según se ha visto en las secciones 4.1.3.2 y 4.1.4.2, las moléculas de 1,3,5-triacina son adsorbidas con su plano molecular paralelo a la superficies de HOPG y de grafeno/Pt(111) en todo el intervalo de temperaturas en que ha sido realizada la exposición de las mismas. La exposición del sustrato de Cu(111) a temperaturas cercanas a 210 K da lugar a la formación de una fase conmensurada con periodicidad (3x3) con respecto de la red atómica del Cu(111), en la que las moléculas de 1,3,5-triacina son adsorbidas con su anillo molecular paralelo a la superficie. Según el modelo propuesto en la sección 4.1.2.2, la celda unidad de esta fase solamente tiene una molécula que, por tanto, se encuentra adsorbida en una posición específica de la superficie de Cu(111). Asimismo, de acuerdo con dicho modelo, cada molécula se encuentra demasiado separada de sus moléculas vecinas como para considerar la existencia de enlaces de hidrógeno de tipo C-H...N entre ellas. Esto sugiere que en la fase (3x3) del sistema 1,3,5-triacina/Cu(111) la interacción molécula-sustrato es claramente superior a la interacción existente entre moléculas adyacentes. Por el contrario, la adsorción de 1,3,5-triacina sobre superficies de HOPG y de grafeno/Pt(111) da lugar a superestructuras coincidentes con celdas unidad mucho mayores que la de la fase (3x3) del sistema 1,3,5-triacina/Cu(111) y que, además, presentan un elevado número de moléculas por celda. Esto implica que el registro de posiciones de adsorción de las moléculas de 1,3,5-triacina sobre superficies de HOPG y

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDa en grafeno

grafeno/Pt(111) debe ser bastante amplio. Entonces, resulta lógico pensar que sobre estas superficies las interacciones molécula-molécula, que según hemos visto en ambos casos son debidas a enlaces de hidrógeno del tipo C-H...N entre moléculas vecinas, tengan una mayor influencia en el ordenamiento de las moléculas que las interacciones molécula-substrato. Por lo tanto, la comparación de la estructura de la fase (3x3) del sistema 1,3,5-triacina/Cu(111) con las superestructuras formadas sobre las superficies de HOPG y de grafeno/Pt(111) sugiere que en estos dos últimos casos la interacción molécula-substrato debe ser menor que en el caso de las superficies de Cu(111). Además, esto es consistente con los bajos valores que se han obtenido para las barreras de difusión de las moléculas de 1,3,5-triacina en superficies de HOPG y de grafeno/Pt(111). Asimismo, teniendo también en cuenta la adsorción plana de las moléculas de 1,3,5-triacina en estos dos sustratos, es razonable pensar en procesos de fisisorción debidos a interacciones de tipo van der Waals entre los orbitales de tipo π del anillo molecular y las superficies de HOPG y grafeno/Pt(111). Esta interacción es, probablemente, todavía menor en el caso del benceno ya que las barreras de difusión para esta molécula sobre superficies de grafito obtenidas, tanto teórica [Fouquet'09], como experimentalmente [Hedgeland'09], son bastante más bajas que las encontradas en nuestros experimentos para moléculas de 1,3,5-triacina sobre sustratos de HOPG y grafeno/Pt(111). Esto parece indicar que la substitución de grupos C-H por átomos de nitrógeno da lugar a un aumento significativo de la energía de adsorción lo cual, por otra parte, es consistente con cálculos teóricos llevados a cabo por Wuest *et al.* sobre superficies de grafeno [Wuest'10].

Aparte de estas claras diferencias observadas entre las superficies de Cu(111) y las de HOPG y grafeno/Pt(111), existen también diferencias en la adsorción de moléculas de 1,3,5-triacina entre estos dos últimos sustratos, si bien éstas son mucho más sutiles. Algunas de ellas pueden apreciarse en las superestructuras que sobre ambas superficies se forman como consecuencia de la superposición de la red hexagonal de las moléculas con la red del sustrato. En particular, según se observa en nuestras imágenes de STM, la periodicidad de la red formada por las moléculas, el ángulo de rotación entre ésta y la red del sustrato, la periodicidad de la superestructura resultante y, sobre todo, el ángulo que ésta forma con respecto de la red molecular son diferentes. De manera más precisa, en el caso de superficies de HOPG este ángulo observado es de unos 7° (7.6° según el modelo propuesto) mientras que para superficies de grafeno/Pt(111) el ángulo medido entre la superestructura y la red de las moléculas es de unos 23° (21.8° de acuerdo con el correspondiente modelo). Entonces, teniendo en cuenta que la diferencia entre ambos valores está fuera del margen de error presente en las medidas de STM, este parámetro es el que permite demostrar realmente que ambas estructuras son diferentes. Por otra parte, un parámetro también de especial relevancia

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCD A en grafeno

es la diferencia en la periodicidad de las redes hexagonales formadas por las moléculas sobre ambos sustratos que se deduce de los modelos descritos en las secciones 4.1.2.1 y 4.1.3.1. Más concretamente, los valores obtenidos a partir de los mismos para la periodicidad de estas redes moleculares formadas sobre superficies de HOPG y de grafeno/Pt(111) son respectivamente 6.14 Å y 6.25 Å. En este punto es fundamental hacer hincapié en que dichos modelos reproducen perfectamente las superestructuras observadas en las imágenes de STM. Entonces, esta diferencia entre ambas redes moleculares podría deberse a posibles diferencias en las interacciones entre las moléculas de 1,3,5-triacina adsorbidas en superficies de HOPG con respecto de las que se dan sobre grafeno/Pt(111) donde la principal distinción reside en el sustrato situado inmediatamente por debajo de la capa de grafeno. Más concretamente, el hecho de que el espaciado entre moléculas sea mayor cuando éstas se adsorben sobre superficies de grafeno/Pt(111) implicaría, según se vio con anterioridad, una mayor distancia de enlace y, por tanto, un enlace molécula-molécula más débil en este caso. Asimismo, esto podría estar relacionado con la forma más redondeada de los bordes de las islas observadas en superficies de grafeno/Pt(111) (véase Figura 4.32) con respecto de las que se observan sobre superficies de HOPG (véase Figura 4.21) después de su exposición a 1,3,5-triacina en condiciones similares. En este aspecto conviene señalar que la rugosidad del borde de las islas está relacionada con la difusión de las moléculas en el borde de las mismas que, a su vez, depende de la interacción molécula-molécula. Por lo tanto, teniendo esto en cuenta, es fácil notar que la forma más redondeada de las islas observadas sobre superficies de grafeno/Pt(111) podría sugerir una menor interacción molécula-molécula que, al mismo tiempo, sería consistente con el mayor parámetro de red observado en este caso.

También significativa es la diferencia del 20 % en la barrera de difusión de moléculas individuales de 1,3,5-triacina sobre ambos sustratos. Una explicación razonable podría tener como origen el dopaje tipo *p*, que según vimos en el capítulo 2, la capa de grafeno presenta como consecuencia de su adsorción sobre el sustrato de Pt(111) [Giovannetti'08, Sutter'09, Ugeda'11]. En relación con esto, es importante comentar que esta influencia del dopaje de la capa de grafeno en la difusión de adsorbatos ha sido predicha muy recientemente mediante cálculos teóricos para el caso de la difusión del oxígeno en grafeno [Suarez'11]. De manera más concreta, estos autores encontraron que un dopaje tipo *p* del grafeno produce un aumento substancial de la barrera de difusión del oxígeno en grafeno. De este modo, el hecho de que el valor obtenido para la barrera de difusión de las moléculas de 1,3,5-triacina sea mayor en superficies de grafeno/Pt(111) que sobre superficies de HOPG podría ser la primera indicación experimental de este efecto del dopaje. Estas diferencias observadas en la barrera de difusión podrían tener su origen, también, en otro tipo de factores como, por ejemplo, en ligeras variaciones de la geometría de la capa de grafeno ocasionadas por el sustrato de

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDA en grafeno

Pt(111). En este sentido es interesante señalar que se ha demostrado muy recientemente que, a diferencia de lo que sucede en sustratos de HOPG, el sustrato de Pt(111) modifica la geometría alrededor de vacantes atómicas presentes en la capa de grafeno, Esto provoca, a su vez, cambios profundos en las propiedades electrónicas en torno a las mismas [Ugeda'11].

4.2. Estudio de la adsorción de 3,4,9,10-perileno tetracarboxil dianhídrido sobre sustratos de grafeno crecido epitaxialmente sobre superficies de Pt(111).

En esta sección se muestra el estudio mediante STM/STS a temperatura ambiente del crecimiento así como de algunas de las propiedades más relevantes de la monocapa de PTCDA adsorbida sobre sustratos de grafeno/Pt(111). En relación con esto es interesante señalar que, según veremos en 4.2.1.2, se trata del primer estudio de este tipo realizado para el PTCDA en superficies de grafeno débilmente interactuante con un sustrato metálico.

4.2.1. Introducción.

4.2.1.1. Propiedades estructurales y electrónicas del 3,4,9,10-perileno tetracarboxil dianhídrido.

El 3,4,9,10-perileno tetracarboxil dianhídrido ($C_{24}O_6H_8$), conocido como PTCDA, es una molécula orgánica con geometría plana y forma rectangular compuesta por un núcleo de perileno y dos grupos anhídrido carboxílico ($O=C-O-C=O$), que se sitúan en los extremos de la molécula. En la Figura 4.35a se muestra un dibujo esquemático de la misma. Desde un punto de vista de su estructura electrónica, se trata de un semiconductor orgánico. El gap HOMO-LUMO obtenido experimentalmente en películas delgadas de PTCDA depositadas sobre Au policristalino es 4.0 ± 0.2 eV [Hill'00]. Por otra parte, según cálculos DFT realizados para la molécula libre por el grupo del Prof. José María Soler de la Universidad Autónoma de Madrid, el HOMO estaría 0.81 eV por debajo del nivel de Fermi mientras que el LUMO estaría 0.70 eV por encima del nivel de Fermi [Nicoleta'07, Paz'07, Nicoara'10]. De este modo, el gap HOMO-LUMO resultante sería de 1.51 eV que es bastante más pequeño que el obtenido experimentalmente para la película de PTCDA crecida sobre Au policristalino. En este punto conviene recordar, una vez más, que los cálculos DFT tienden a subestimar el gap de las moléculas llegando en algunos casos a proporcionar valores un 40% más bajos que los medidos experimentalmente. No obstante, según se vio anteriormente, este

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDA en grafeno

tipo de cálculos permiten obtener información relativa a la forma de los orbitales moleculares de la molécula libre. Los orbitales moleculares correspondientes al HOMO y al LUMO, obtenidos también a partir de los cálculos llevados a cabo por el grupo del prof. José María Soler para la molécula libre de PTCDA, se muestran en las Figuras 4.35 b y c respectivamente.

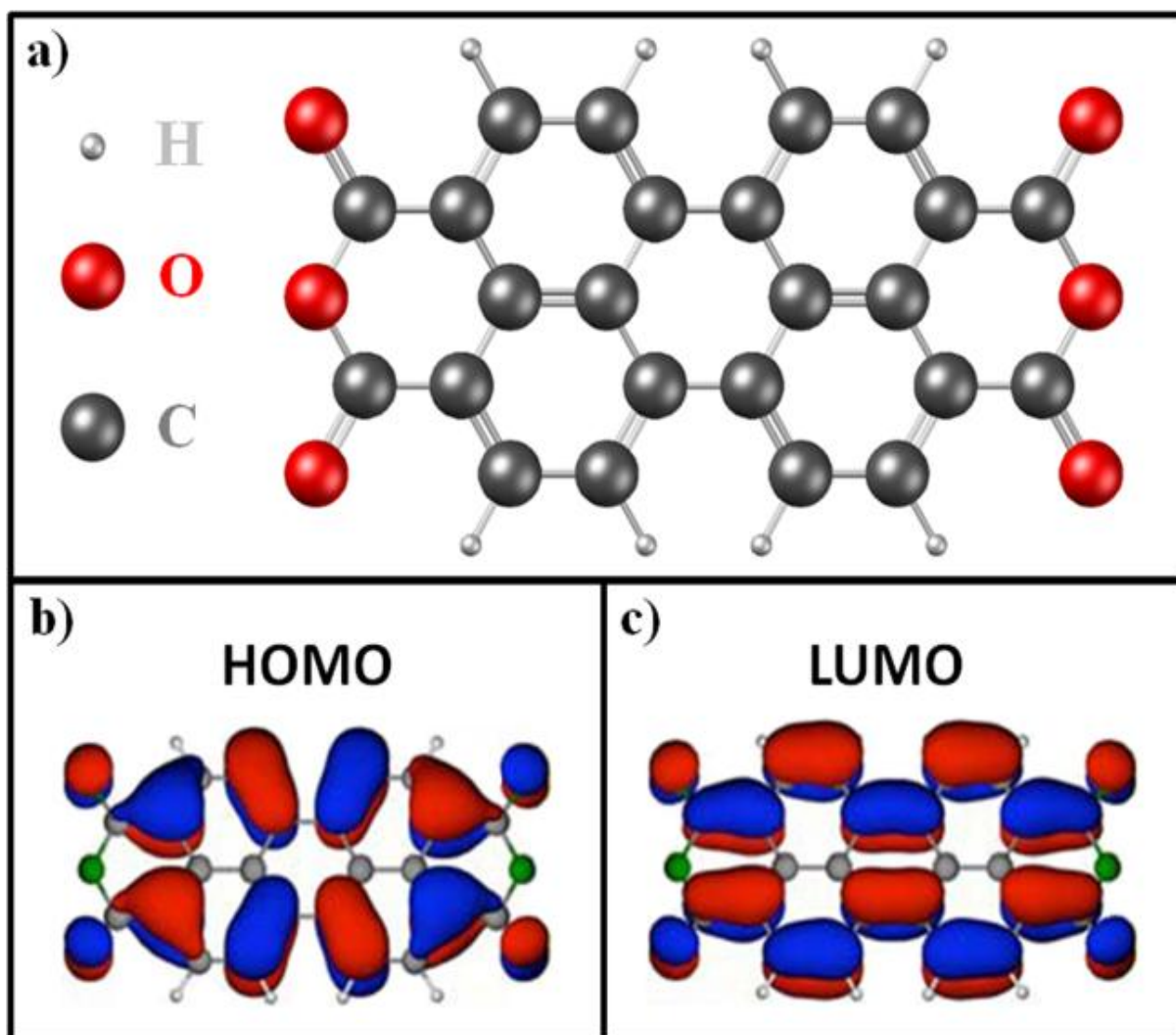


Figura 4.35. a) Representación esquemática de la molécula de PTCDA. b) y c) Geometría de los respectivos orbitales moleculares HOMO y LUMO calculados para la molécula libre en fase gas mediante DFT por miembros del grupo del Prof. José María Soler de la Universidad Autónoma de Madrid. b) y c) Han sido extraídos de [Nicoara'10]. Los colores rojo y azul representan el signo de la función de onda del orbital molecular.

El PTCDA puede cristalizar en dos estructuras diferentes, pertenecientes ambas al sistema monoclínico, denominadas como fase α y fase β . Según se observa en la Figura 4.36, la celda unidad de cada una de estas estructuras se compone de dos moléculas que se encuentran aproximadamente en un mismo plano, que a su vez, coincide con el plano (102)

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDA en grafeno

del cristal de PTCDA [Krause'02]. En este plano las moléculas se encuentran distribuidas formando una estructura conocida como *herringbone* que se encuentra estabilizada mediante enlaces de hidrógeno del tipo C-H...O entre moléculas adyacentes. Por lo tanto, en ambas fases el cristal de PTCDA puede entenderse como el apilamiento, a lo largo de la dirección [102], de capas moleculares que presentan la estructura *herringbone*. De este modo, es fácil observar a partir de las Figuras 4.36 a y b que en las dos fases los sucesivos planos (102) se encuentran desplazados lateralmente. Para la fase α este desplazamiento se produce en la dirección del vector \vec{b}_1 , que, a su vez, es paralelo al lado de mayor longitud del plano (102) de la celda unidad del cristal. Por el contrario, en la fase β el desplazamiento es a lo largo del vector \vec{b}_2 que es paralelo al lado de menor longitud del plano (102) de la celda unidad. Esto puede observarse con mayor claridad en la Figura 4.36c.

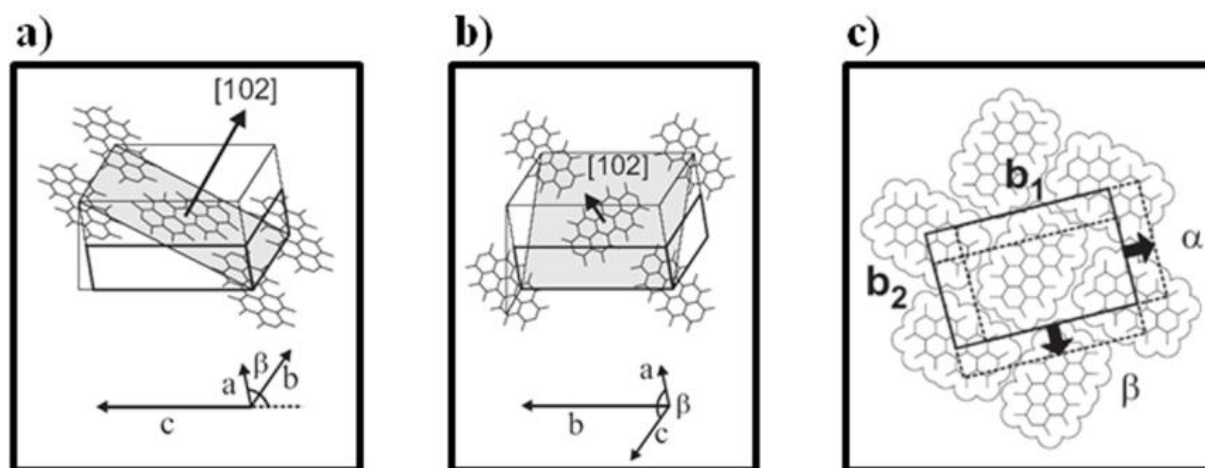


Figura 4.36. a) Celda unidad de la fase α , b) celda unidad de la fase β , y c) direcciones de apilamiento entre dos capas consecutivas del cristal de PTCDA para las dos fases. Figuras extraídas de [Krause'02].

Los parámetros asociados a la geometría de la celda unidad de ambas fases se resumen en la siguiente tabla:

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	b_1 [Å]	b_2 [Å]	d_{102} [Å]
α	3.74	11.96	17.34	98.8	19.91	11.96	3.22
β	3.87	19.3	10.77	83.5	19.30	12.45	3.25

Tabla 4.1. Tabla resumen de los parámetros geométricos relacionados con la estructura cristalina de las dos fases del PTCDA. Valores extraídos de [Krause'02].

4.2.1.2. Antecedentes.

Las potenciales aplicaciones de este semiconductor orgánico en el campo de la optoelectrónica han estimulado durante la última década el estudio de capas de PTCDA

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDA en grafeno

adsorbidas en superficies mediante diversas técnicas experimentales entre las que se incluye el STM. Más concretamente, este estudio se ha realizado sobre superficies de metales nobles como el Au(111) [Nicoara'06, Nicoleta'07], Ag(111) [Glockler'98], Ag(110) [Glockler'98] o el Cu(111) [Wagner'07] así como sobre superficies de semiconductores como el Si(111) [Nicoara'10], el AsGa(001) [Nicoara'03] o el Ge(111) e incluso sobre sustratos de HOPG [Kendrick'96]. Estos trabajos muestran que las propiedades de las capas de PTCDA presentan diferencias significativas dependiendo del sustrato. En particular, sobre superficies de Au(111) [Nicoara'06], Ag(111) [Glockler'98], Cu(111) [Wagner'07] y HOPG [Kendrick'96] se ha observado el crecimiento de una primera capa de moléculas con un ordenamiento similar al que se da en el plano (102) del cristal de PTCDA en cualquiera de sus fases. No obstante, mientras que las estructuras formadas sobre Au(111) y HOPG son incommensuradas con respecto del sustrato, las estructuras de tipo *herringbone* presentes sobre superficies de Ag(111) así como en una de las dos fases observadas sobre sustratos de Cu(111) son commensuradas lo que apunta a una interacción molécula-sustrato mayor. Además, en estos dos últimos casos también se ha observado una transferencia de carga significativa entre las moléculas y el sustrato. Sin embargo, esta interacción es todavía mayor en el sistema PTCDA/Ag(110) donde, además de existir una transferencia de carga considerable entre las moléculas y la superficie de Ag(110), el ordenamiento molecular consiste en una red cuadrada con una sola molécula por celda unidad conocida como estructura *brick-wall* [Glockler'98]. En cambio, radicalmente distinta es la situación sobre superficies de semiconductores en las que el PTCDA tiende a formar una primera capa desordenada sobre la cual crecen islas tridimensionales con estructuras similares a las presentes en las dos fases del cristal molecular. En este punto, cabe mencionar los resultados obtenidos a comienzos de la presente tesis en el sistema PTCDA/Ge(111)-c(2x8) y que se resumen en la Figura 4.37 en la que pueden observarse las diferentes etapas del crecimiento de PTCDA sobre superficies de Ge(111)-c(2x8). Así, en primer lugar, en la Figura 4.37a se muestra una imagen con resolución atómica adquirida sobre una superficie de Ge(111) que presenta la conocida reconstrucción Ge(111)-c(2x8). A continuación, en la Figura 4.37b puede observarse una imagen de STM en la que se aprecia una primera capa desordenada de PTCDA que cubre casi por completo la superficie de Ge(111)-c-2x8. Finalmente, para recubrimientos mayores de 1 ML, tiene lugar la formación de islas tridimensionales como las que se muestran en la Figura 4.37c cuya estructura cristalina, según puede apreciarse en la Figura 4.37d, es muy parecida a la de la fase β del volumen del PTCDA.

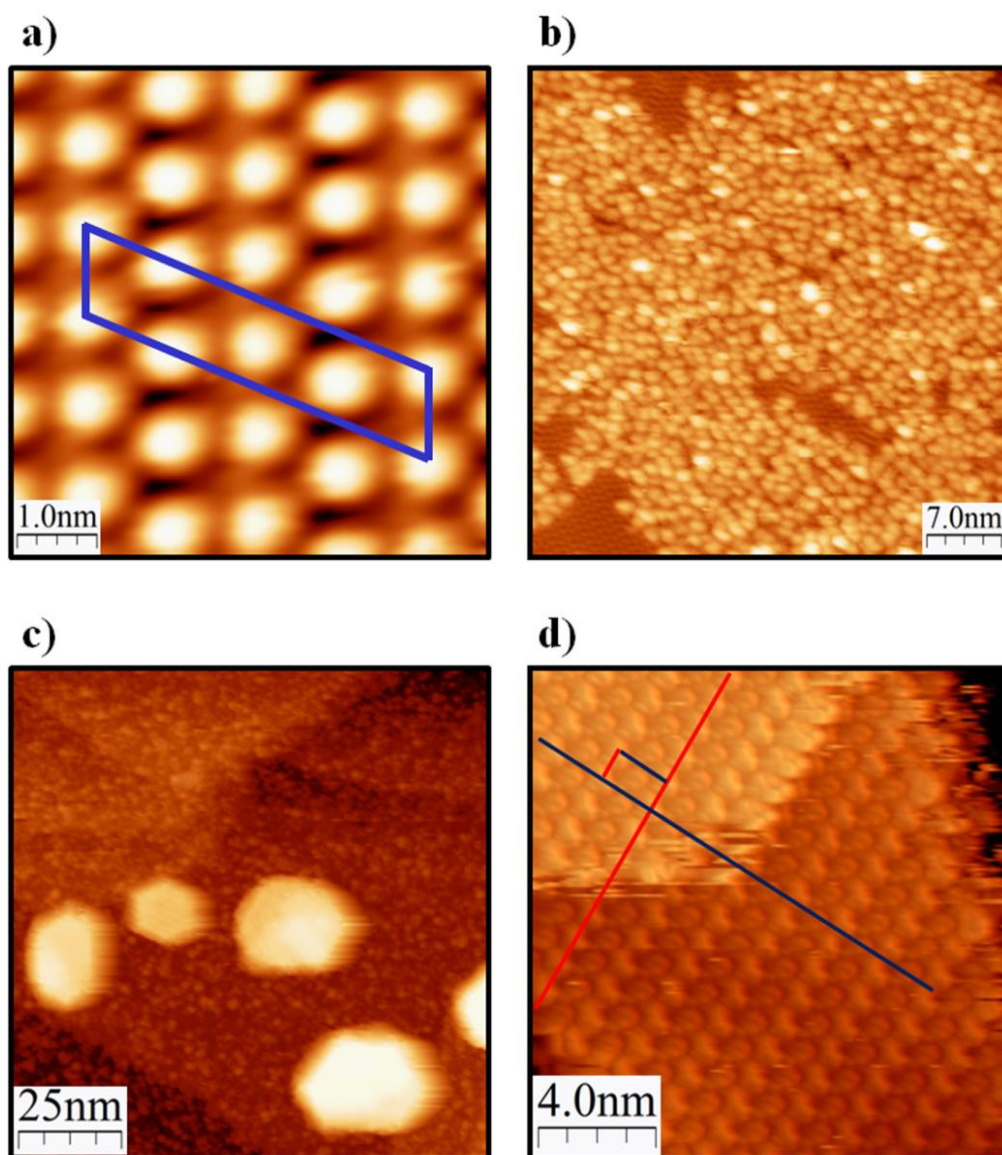


Figura 4.37. **a)** Imagen de STM adquirida sobre un área de $6.0 \times 6.0 \text{ nm}^2$ de una superficie de Ge(111) que presenta la reconstrucción Ge(111)-c(2x8). Parámetros de túnel: $I_T = 0.16 \text{ nA}$, $V_s = +1.0 \text{ V}$; **b)** Imagen de STM en la que se observa una capa molecular desordenada que cubre casi completamente la superficie de Ge(111)-c(2x8). Parámetros de túnel: $I_T = 53 \text{ pA}$, $V_s = +1.5 \text{ V}$; tamaño: $44 \times 44 \text{ nm}^2$; **c)** Imagen de STM que presenta varias islas tridimensionales de moléculas de PTCDA crecidas sobre la primera capa molecular desordenada. Parámetros de túnel: $I_T = 83 \text{ pA}$, $V_s = +2.5 \text{ V}$; tamaño: $115 \times 115 \text{ nm}^2$; **d)** Imagen de STM adquirida en la parte superior de una isla tridimensional de PTCDA crecida sobre la superficie de Ge(111)-c(2x8). Podemos ver cómo las moléculas se ordenan según una estructura de tipo *herringbone* similar a la del plano (102) de las dos fases del cristal de PTCDA. La celda unidad de la estructura *herringbone* se indica mediante el recuadro de colores azul (lados paralelos a \vec{b}_1) y rojo (lados paralelos a \vec{b}_2). La línea roja indica que las dos últimas capas de moléculas de la isla no se encuentran desplazadas lateralmente a lo largo de \vec{b}_1 mientras que la línea azul indica que entre ambas capas hay un desplazamiento lateral a lo largo de \vec{b}_2 . Por tanto, estos resultados son consistentes con una estructura de las islas tridimensionales similar a la estructura cristalina de la fase β del cristal de PTCDA. Parámetros de túnel: $I_T = 83 \text{ pA}$, $V_s = +2.4 \text{ V}$; tamaño: $16 \times 16 \text{ nm}^2$.

Mucho más recientemente, el estudio del crecimiento de PTCDA se ha extendido también a diferentes tipos de superficies de grafeno epitaxial. El primer estudio de este tipo se realizó a 4.7 K mediante STM/STS sobre la bicapa de grafeno crecido epitaxialmente sobre

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCD A en grafeno

substratos de SiC(0001) [Laufer'08]. En este caso, los resultados sugerían un ordenamiento del PTCD A en una estructura de tipo *brick-wall* en la que, además, las moléculas no estarían adsorbidas con su núcleo de perileno paralelo a la superficie. Por otra parte, las medidas de STS parecían indicar la presencia de una pequeña transferencia de electrones desde la capa de PTCD A al grafeno. Posteriormente mediante STM a temperatura ambiente, se observó que la monocapa de PTCD A adsorbida en grafeno crecido sobre substratos de SiC(0001) da lugar a una estructura incommensurada con un ordenamiento de tipo *herringbone* similar al que presenta el plano (102) del cristal de PTCD A en sus dos fases [Wang'09a]. Según hemos mencionado con anterioridad, estructuras semejantes se han observado también en islas multicapa así como en la monocapa de PTCD A adsorbida sobre substratos de Au(111) [Nicoara'06], HOPG [Kendrick'96], Cu(111) [Wagner'07] y Ag(111) [Glockler'98]. Sin embargo, a diferencia de lo que sucede en todos estos substratos Wang *et al.* observaron que sobre grafeno/SiC(0001) la capa de PTCD A mantenía su ordenamiento de forma continua incluso sobre defectos presentes en la superficie de grafeno como, por ejemplo, escalones procedentes del substrato de SiC(0001). Por otra parte, el correspondiente análisis realizado por estos autores mediante STS sugería la ausencia de una transferencia de carga significativa entre las moléculas de PTCD A y la superficie de grafeno [Wang'09a]. Más tarde, una combinación de estudios realizados a 77 K mediante STM y fotoemisión coincidían en el ordenamiento molecular de la capa de PTCD A adsorbida sobre grafeno/SiC(0001) descrito por Wang *et al.* al tiempo que para recubrimientos superiores a 1ML fueron capaces de observar la existencia de una transferencia de electrones muy pequeña de la capa de grafeno a las moléculas de PTCD A [Huang'09]. La misma estructura de tipo *herringbone* fue también observada por Alaboson *et al.* quienes utilizaron la capa de PTCD A adsorbida sobre la superficie de grafeno/SiC(0001) para el crecimiento de materiales aislantes como el HfO_2 o el Al_2O_3 [Alaboson'11]. Por otra parte, un estudio más reciente realizado también sobre superficies de grafeno/SiC(0001) indica que la estructura *herringbone* está presente también en la segunda capa en la que la celda unidad está alineada con la de la primera capa [Emery'11]. Asimismo, estos autores demostraron que la segunda capa no comienza a crecer hasta que la primera capa se ha completado y que, además, el ordenamiento de ambas capas continúa a través de defectos presentes en la superficie de grafeno.

Resulta especialmente interesante comentar que la mayor parte de los estudios experimentales relacionados con el crecimiento de PTCD A en grafeno existentes en la literatura han sido llevados a cabo sobre superficies de grafeno crecido epitaxialmente sobre substratos de SiC(0001). En cambio, las propiedades de capas de PTCD A adsorbidas en superficies de grafeno crecido epitaxialmente sobre superficies metálicas han sido mucho menos estudiadas. En particular, solamente existen dos trabajos, ambos llevados a cabo

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDA en grafeno

mediante STM a temperatura ambiente sobre superficies de grafeno/Ru(0001) en las que según se comentó en el capítulo 2 existe una fuerte interacción grafeno-metal [Roos'11, Zhou'11]. Los resultados obtenidos a partir de estos dos estudios sugieren una débil interacción entre las moléculas y la superficie de grafeno/Ru(0001). Además, en ambos casos las imágenes de STM muestran simultáneamente la estructura de tipo *herringbone* de las moléculas y una superestructura correspondiente al patrón de moiré del grafeno/Ru(0001) que se observa a través de la capa molecular. Es interesante recordar que esto es similar a lo que sucede en la superficie de Au(111) en la que la reconstrucción $22 \times \sqrt{3}$ se observa a través de la capa de PTCDA en imágenes de STM [Nicoara'06].

Finalmente, el estudio de la adsorción de PTCDA sobre superficies de grafeno ha sido también abordado mediante cálculos teóricos [Tian'10]. De un modo más concreto, estos autores demostraron que el crecimiento de PTCDA sobre superficies de grafeno tiene lugar en el modo Stransky-Krastanov y que, además, la transferencia de carga entre la superficie de grafeno y la película de PTCDA depende del número de capas de ésta. Asimismo observaron que para una sola capa molecular, la interacción molécula-grafeno depende del recubrimiento.

4.2.2. Procedimiento experimental.

El crecimiento de la capa de grafeno sobre la superficie de Pt(111) se realizó por CVD de baja presión en UHV (*in situ*) en el modo explicado en detalle en el capítulo 2. Por otra parte, la sublimación de PTCDA se realizó sobre la muestra de grafeno/Pt(111) a temperatura ambiente mediante un evaporador con un crisol de construcción casera hecho a partir de una hoja de tántalo, como el que se describió en el capítulo 1. Finalmente, la calibración del ritmo de deposición ha sido obtenida mediante medidas de STM.

4.2.3. Estudio mediante STM de las propiedades estructurales y electrónicas de monocapas de PTCDA sobre grafeno epitaxial en Pt(111).

La adsorción de PTCDA sobre las superficies de grafeno/Pt(111) a temperatura ambiente da lugar, para bajos recubrimientos, a la formación de islas de una sola capa de moléculas. En la Figura 4.38 se muestra una imagen de STM en la que se observa una de estas islas. En ella puede apreciarse cómo el contorno de la misma presenta un aspecto ruidoso ocasionado por el movimiento de moléculas en el borde debido a difusión y/o a desplazamientos de las moléculas inducidos como consecuencia de la influencia de la punta del STM durante el barrido.

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDA en grafeno

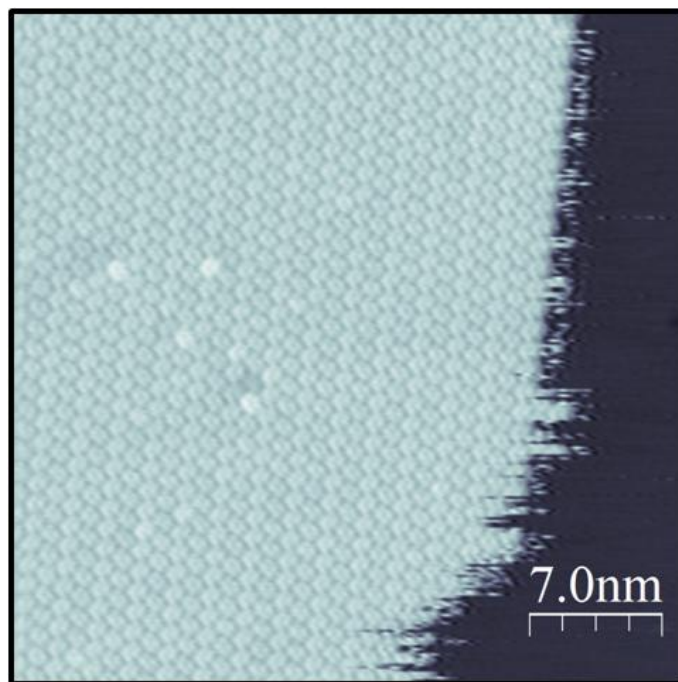


Figura 4.38. Imagen de STM que muestra una isla bidimensional de moléculas de PTCDA crecida sobre la superficie de grafeno/Pt(111). Parámetros de túnel: $I_T = 0.12$ nA, $V_s = -2.1$ V; tamaño: 35×35 nm². Esta imagen ha sido adquirida a temperatura ambiente.

Además, en la imagen de STM mostrada en la Figura 4.38 puede observarse también que las moléculas que componen estas islas presentan un ordenamiento a largo alcance. Estas moléculas se encuentran ordenadas según una estructura de tipo *herringbone* similar a la que presenta el plano (102) de la estructura cristalina de las dos fases del PTCDA. Esto puede verse con mayor claridad en la imagen de STM de la Figura 4.39a, en la que la celda unidad se indica en amarillo mediante los vectores \vec{b}_1 y \vec{b}_2 . Además, con el fin de facilitar la visualización de esta estructura, en la Figura 4.39b se adjunta una representación esquemática de la celda unidad. Los valores del módulo de ambos vectores medidos en gran número de imágenes de STM son 1.8 ± 0.2 nm y 1.2 ± 0.1 nm respectivamente. Por otra parte, es interesante notar que en la imagen de STM de la Figura 4.39a puede apreciarse también cierta estructura en el interior de las moléculas cuyo origen se discutirá más adelante. Entonces, volviendo al análisis del ordenamiento molecular observado, conviene recordar que la estructura de tipo *herringbone* presente en el plano (102) del cristal del PTCDA en ambas fases se debe principalmente a las interacciones mediante enlaces de hidrógeno de tipo C-H \cdots O-C que se producen entre las dos moléculas de la celda unidad. Por tanto, es razonable atribuir este tipo de ordenamiento presente sobre la superficie de grafeno/Pt(111) a un predominio de la interacción molécula-molécula mediante enlaces de hidrógeno del tipo C-H \cdots O-C sobre la interacción molécula-substrato. Además, según se ha comentado

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCD A en grafeno

anteriormente, esta estructura ha sido observada también en islas multicapa así como en la monocapa de PTCD A adsorbida sobre otras superficies como las de Au(111), HOPG, Ag(111) y Cu(111), en las que el ordenamiento molecular está inducido fundamentalmente por la interacción molécula-molécula.

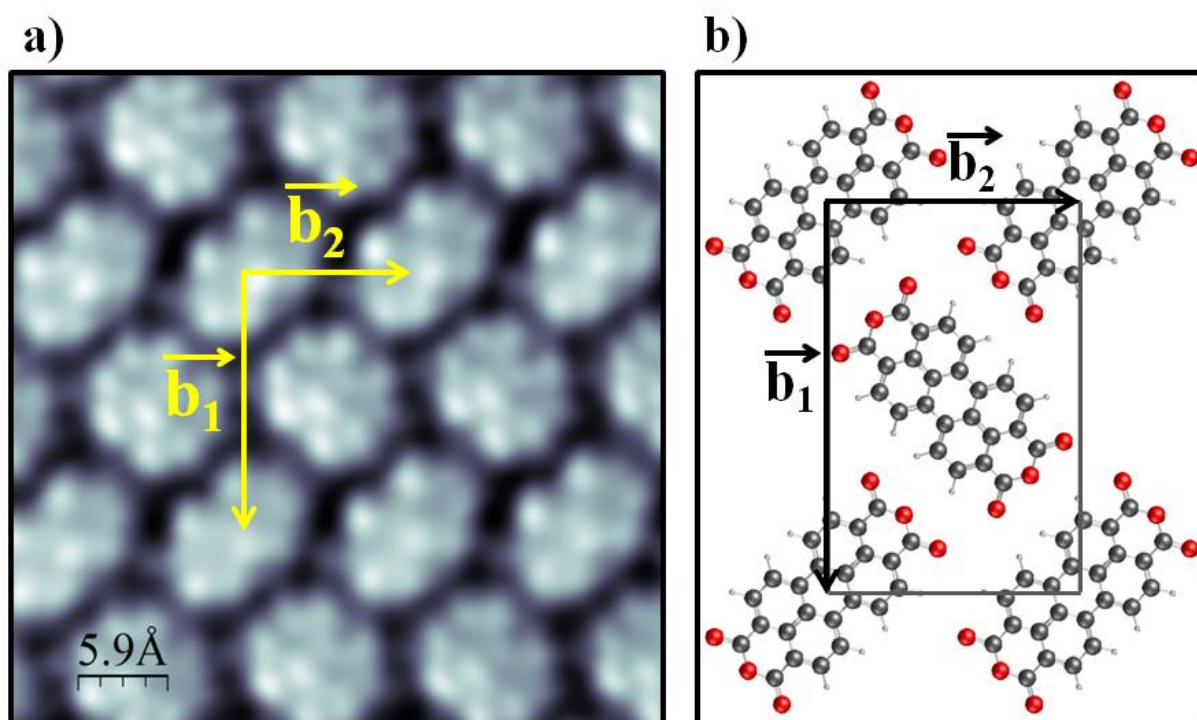


Figura 4.39. **a)** Imagen de STM que muestra el ordenamiento de la capa de PTCD A adsorbida sobre la superficie de grafeno/Pt(111). La estructura observada, cuya celda unidad se indica en amarillo mediante los vectores \vec{b}_1 y \vec{b}_2 , es similar a la estructura de tipo *herringbone* que se forma en el plano (102) del cristal de PTCD A. Parámetros de túnel: $I_T = 0.52$ nA, $V_s = +1.2$ V; tamaño: 4.2×4.2 nm². **b)** Representación esquemática de la celda unidad de la estructura de tipo *herringbone*. La imagen fue adquirida a temperatura ambiente.

El ordenamiento de tipo *herringbone* se mantiene para mayores recubrimientos hasta formar una monocapa molecular. Esta capa molecular continúa, incluso, a través de defectos presentes en la superficie de grafeno/Pt(111). En particular, en la Figura 4.40a podemos ver una imagen de STM representativa de regiones de la monocapa de PTCD A adsorbida sobre áreas de grafeno que han crecido epitaxialmente en torno a escalones monoatómicos presentes en los sustratos de Pt(111). La línea roja proyectada sobre la imagen de STM de la Figura 4.40a sirve como guía para ilustrar la continuidad de la red molecular. Por otra parte, en la Figura 4.40b se muestra una imagen de STM en la que se observa una zona de la monocapa de PTCD A adsorbida sobre la superficie de grafeno/Pt(111) en una región de ésta que presenta un pliegue como los descritos en el capítulo 2. En esta figura se ha trazado también una línea roja que indica la continuidad de la red de moléculas a través del pliegue presente en la capa de grafeno.

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCD A en grafeno

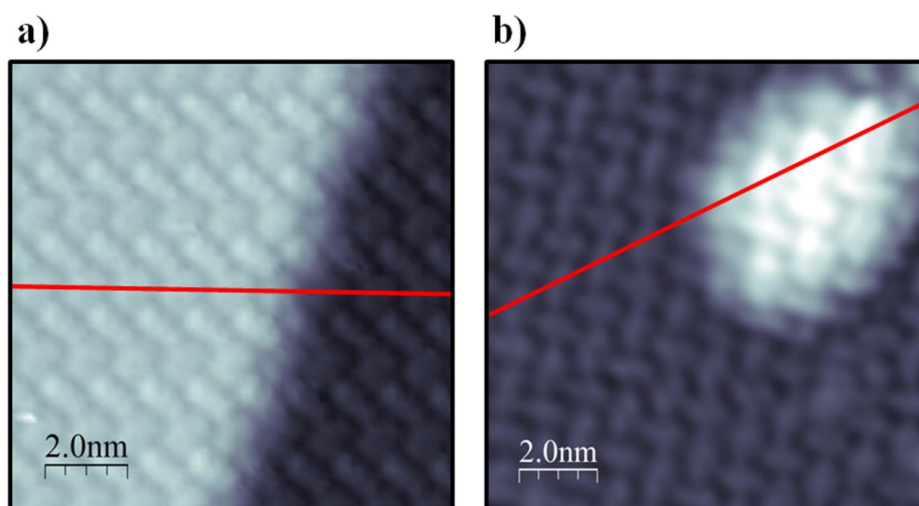


Figura 4.40. **a)** Imagen de STM en la que se observa una capa de moléculas de PTCD A adsorbida en la superficie de grafeno en los alrededores de un escalón monoatómico procedente del sustrato de Pt(111). Parámetros de túnel: $I_T = 0.1$ nA, $V_s = -2.1$ V; tamaño: 11×11 nm². **b)** Imagen de STM que muestra la continuidad de la capa de moléculas de PTCD A a lo largo de un pliegue formado en la capa de grafeno. Parámetros de túnel: $I_T = 0.12$ nA, $V_s = -2.9$ V; tamaño: 11×11 nm². La línea roja presente en ambas imágenes sirve como guía para facilitar la visualización de la continuidad de la red de las moléculas a través de ambos defectos. Ambas imágenes fueron adquiridas con la muestra a temperatura ambiente.

Para finalizar la discusión acerca de la estructura de la monocapa de PTCD A adsorbida sobre superficies de grafeno/Pt(111) resulta de interés señalar que, aunque en este sistema el ordenamiento molecular mayoritariamente observado presenta la estructura de tipo *herringbone*, en algunas regiones también se ha observado la estructura conocida como *square*. Este ordenamiento molecular es similar al de tipo *herringbone* pero con las moléculas enlazadas en forma de *T* dando lugar a una celda unidad cuadrada.

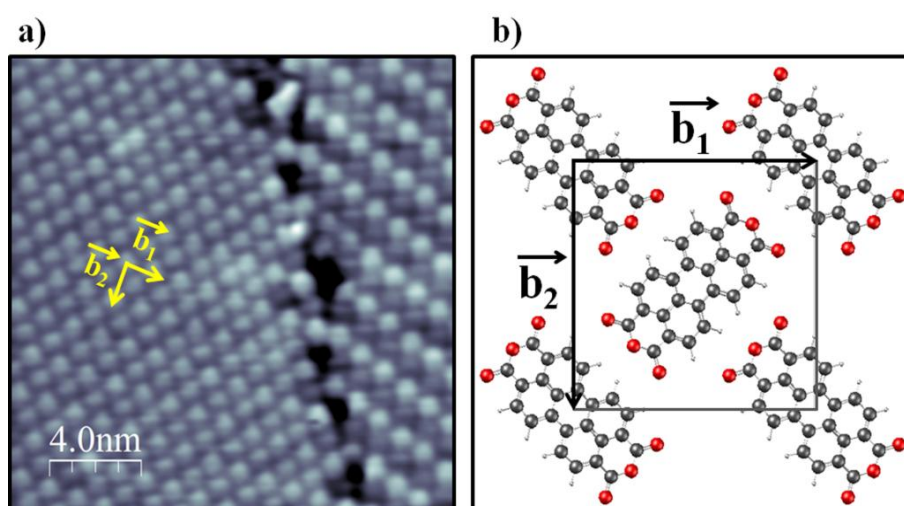


Figura 4.41. **a)** Imagen de STM en la que se observan de manera simultánea tanto el ordenamiento de tipo *herringbone* (parte derecha de la imagen) como el de tipo *square* (parte izquierda) de la capa de PTCD A adsorbida a temperatura ambiente en la superficie de grafeno/Pt(111). La celda unidad de la estructura de tipo *square* se indica en amarillo mediante los vectores \vec{b}_1 y \vec{b}_2 . Parámetros de túnel: $I_T = 0.11$ nA, $V_s = +1.9$ V; tamaño: 19×19 nm². **b)** Representación esquemática de la celda unidad de la estructura de tipo *square*.

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCD A en grafeno

En la Figura 4.41a puede observarse una imagen de STM adquirida sobre una región en la que coexisten ambos tipos de ordenamiento: el de tipo *herringbone* y el de tipo *square* cuya celda unidad se indica en amarillo por medio de los vectores \vec{b}_1 y \vec{b}_2 . Además, para facilitar la comprensión de este último tipo de ordenamiento de las moléculas en la Figura 4.41b se muestra un esquema de la celda unidad. Por último, cabe mencionar que esta estructura molecular de tipo *square* había sido observada previamente sobre otras superficies, entre otras sobre Au(111) [Nicoara'06].

Imágenes de STM de alta resolución como las de la Figura 4.42 permiten observar de manera reproducible cierta estructura en el interior de las moléculas que presenta una acusada dependencia con el voltaje de túnel. En particular, la imagen de STM de la Figura 4.42a ha sido adquirida a -2.3 V y presenta una estructura intramolecular simétrica compuesta, principalmente, por 8 lóbulos que se distribuyen de forma que 4 de ellos quedan a cada uno de los lados del eje mayor. Según puede apreciarse, esta estructura intramolecular presenta un aspecto muy parecido a la geometría obtenida mediante cálculos DFT para el orbital molecular HOMO de la molécula libre en fase gas que se muestra justo en la parte superior de la ampliación extraída de la Figura 4.42a. Por otra parte, en la Figura 4.42b puede observarse una imagen de STM adquirida a un potencial de túnel de +1.2 V en la que se observa una estructura intramolecular diferente. Más concretamente, esta estructura consta de 10 lóbulos, distribuidos simétricamente con respecto del eje mayor de manera que a cada lado del mismo quedan cinco de ellos dispuestos en dos filas paralelas al eje, compuestas, respectivamente, por tres y dos lóbulos, quedando estos últimos en posiciones cercanas al borde. Esta geometría de la estructura intramolecular es semejante a la obtenida mediante cálculos DFT para el orbital molecular correspondiente al LUMO de la molécula libre en fase gas que se muestra sobre la ampliación extraída de la Figura 4.42b. Esta semejanza de la estructura intramolecular observada en las imágenes de STM con los orbitales moleculares correspondientes al HOMO y al LUMO de la molécula libre sugiere un acoplamiento electrónico tan débil entre el sustrato y la molécula que los orbitales moleculares de ésta prácticamente no se ven modificados. Además, estructuras similares para estos orbitales han sido también observadas en imágenes de STM adquiridas a voltajes parecidos a los de las imágenes mostradas en la Figura 4.42 a y b en la monocapa de PTCD A adsorbida sobre otros sustratos. Más concretamente, éstas han sido observadas en los sistemas 1ML-PTCD A/Au(111) [Nicoara'06] y 1ML-PTCD A/grafeno/SiC(0001) [Huang'09, Wang'09a] y los autores las atribuyeron igualmente a una débil interacción molécula-sustrato.

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCD A en grafeno

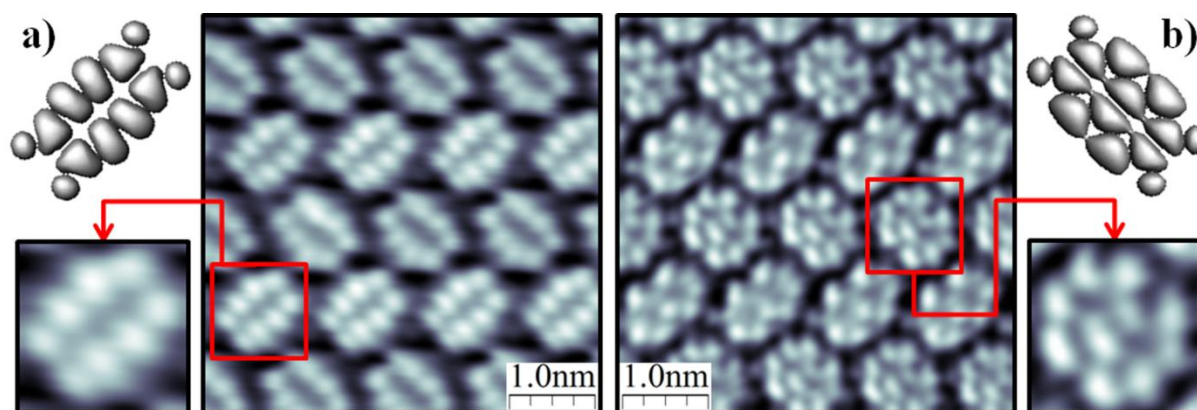


Figura 4.42. a) Imagen de STM de alta resolución en la que se aprecia en el interior de la molécula una estructura compuesta por 8 lóbulos 4 en cada una de las dos mitades en torno al eje mayor de la molécula. En la parte izquierda de esta imagen se muestra la ampliación del recuadro en rojo y justo encima de ésta, el HOMO calculado mediante DFT para la molécula libre en fase gas. Puede observarse cómo existe una gran relación entre ambas. Parámetros de túnel: $I_T = 0.23$ nA, $V_s = -2.3$ V; tamaño: 4.5×4.5 nm². b) Imagen de STM de alta resolución en la que se observa una estructura intramolecular consistente en 10 lóbulos de los cuales tres están a cada lado del eje mayor de la molécula y otros dos en cada uno de los bordes paralelos al eje mayor de la misma. A la derecha de esta imagen se muestra una ampliación del área indicada en rojo y, sobre ésta, el cálculo mediante DFT del orbital molecular no ocupado de mayor energía (LUMO). La comparación de esta estructura intramolecular observada en la imagen de STM con el LUMO de la molécula libre en fase gas muestra una gran semejanza entre ambos. Parámetros de túnel: $I_T = 0.52$ nA, $V_s = +1.2$ V; tamaño: 4.5×4.5 nm². Estas dos imágenes fueron adquiridas a temperatura ambiente.

Información adicional acerca de la estructura electrónica de la monocapa de PTCD A adsorbida a temperatura ambiente en superficies de grafeno/Pt(111) puede obtenerse a partir del análisis de curvas de conductancia diferencial. Con este fin, en la Figura 4.43a se muestra una curva I-V que ha sido adquirida mediante STS a temperatura ambiente en el punto central de la región de la monocapa de PTCD A crecida sobre la superficie de grafeno/Pt(111) que se observa en la Figura 4.43. A su vez, la derivada numérica de esta curva I-V da lugar a la curva de conductancia diferencial observada en la Figura 4.43b. En esta curva de conductancia diferencial destaca la presencia de dos picos uno centrado en -2.2 V y otro en +1.2 V. Curvas similares a ésta han sido obtenidas de forma reproducible a partir de curvas I-V adquiridas con distintas puntas y sobre diferentes muestras en regiones que presentaban 1ML de PTCD A crecida a temperatura ambiente sobre superficies de grafeno/Pt(111). Además, conviene señalar que esta curva es similar a la obtenida previamente por Wang *et al.* en la monocapa de PTCD A adsorbida a temperatura ambiente sobre superficies de grafeno/SiC(0001) [Wang'09a]. También compatible con la curva de la Figura 4.43b son los resultados obtenidos por Huang *et al.* para la monocapa de PTCD A adsorbida a 77 K en la superficie de grafeno/SiC(0001) aunque, en este caso, la conductancia diferencial se hace nula en un intervalo de potenciales de túnel mayor de 3.3 V [Huang'09]. Estos autores atribuyeron esta diferencia a una posible influencia de la temperatura en la adsorción de las moléculas. Del mismo modo, curvas similares a la mostrada en la Figura 4.43b se han obtenido también para

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDA en grafeno

la monocapa de PTCDA adsorbida sobre superficies de Au(111) [N Nicoara'06]. En todos estos casos los picos se encontraban centrados en potenciales de túnel similares a los de los picos presentes en la curva de la Figura 4.43b y fueron asociados al HOMO y al LUMO de las moléculas de PTCDA fisisorbidas sobre estas superficies. Por tanto, la curva dI/dV de la Figura 4.43b sugiere que el PTCDA se fisisorbe sobre la superficie de grafeno/Pt(111). Además, los dos picos observados en la LDOS en torno a -2.2 eV y +1.2 eV con respecto del nivel de Fermi pueden asociarse respectivamente a los orbitales moleculares correspondientes al HOMO y al LUMO de las moléculas en la monocapa de PTCDA adsorbida sobre la superficie de grafeno/Pt(111) a temperatura ambiente.

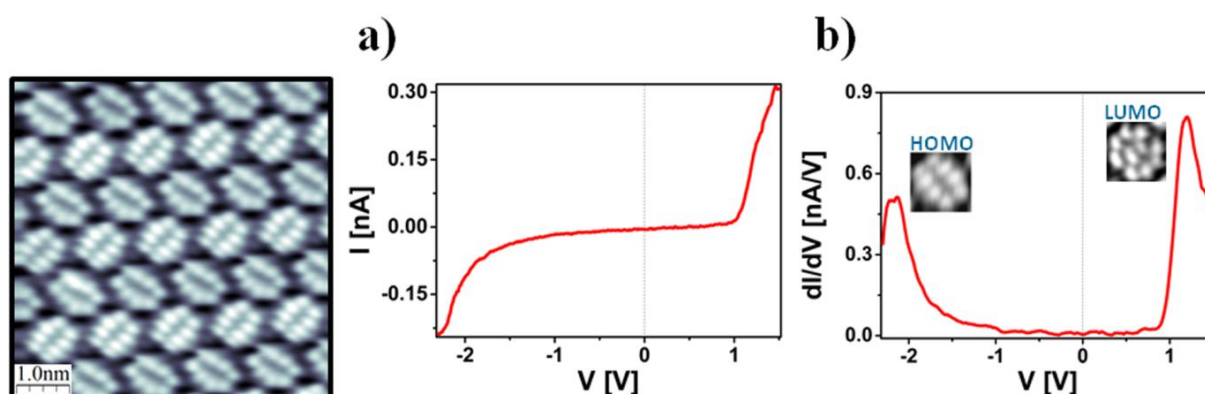


Figura 4.43. a) Curva I-V adquirida mediante STM en el centro del área mostrada en la imagen de la izquierda. b) Curva de conductancia diferencial obtenida por derivación numérica de la curva I-V de la Figura 4.43a. Parámetros de túnel de la imagen situada en la parte izquierda de la Figura: $I_T = 0.23$ nA, $V_s = -2.3$ V; tamaño: 6.0×6.0 nm².

Con este estudio mediante espectroscopía de efecto túnel realizado a temperatura ambiente para la monocapa de PTCDA adsorbida sobre superficies de grafeno/Pt(111) se da por concluido el capítulo.

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDa en grafeno

Referencias

[Alaboson'11] J. M. P. Alaboson, Q. H. Wang, J. D. Emery, A. L. Lipson, M. J. Bedzyk, J. W. Elam, M. J. Pellin and M. C. Hersam."Seeding Atomic Layer Deposition of High-k Dielectrics on Epitaxial Graphene with Organic Self-Assembled Monolayers". *Acs Nano* **5**, 5223 (2011).

[Andreasen'97] G. Andreasen, M. E. Vela, R. C. Salvarezza and A. J. Arvia."Dynamics of pyridine adsorption on gold(111) terraces in acid solution from situ scanning tunneling microscopy under potentiostatic control". *Langmuir* **13**, 6814 (1997).

[ArgusLab] ArgusLab."Thompson, M. A. ArgusLab 4.0.1; Planaria Software LLC: Seattle, WA, 2004. (Downloaded from <http://www.arguslab.com> on 06, 01, 2010). The calculations were done using the semiempirical Austin Model 1 methods for the quantum calculations of the molecular electronic structure; for details, see: Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 3902–3909."

[Atodiresei'08] N. Atodiresei, V. Caciuc, J. H. Franke and S. Blugel."Role of the van der Waals interactions on the bonding mechanism of pyridine on Cu(110) and Ag(110) surface: First-principles study". *Physical Review B* **78**, 045411 (2008).

[Atodiresei'09] N. Atodiresei, V. Caciuc, P. Lazic and S. Blugel."Chemical versus van der Waals Interaction: The Role of the Heteroatom in the Flat Absorption of Aromatic Molecules C₆H₆, C₅NH₅, and C₄N₂H₄ on the Cu(110) Surface". *Physical Review Letters* **102**, 136809 (2009).

[Atodiresei'10] N. Atodiresei, V. Caciuc, P. Lazic and S. Blugel."Comment on "Chemical versus van der Waals Interaction: The Role of the Heteroatom in the Flat Absorption of Aromatic Molecules C(6)H(6), C(5)NH(5), and C(4)N(2)H(4) on the Cu(110) Surface" Reply". *Physical Review Letters* **104**, 099704 (2010).

[Bader'86a] M. Bader, J. Haase, K. H. Frank, C. Ocal and A. Puschmann."Near edge x-ray absorption fine-structure studies of ring molecules adsorbed on single-crystal surfaces". *Journal De Physique* **47**, 491 (1986a).

[Bader'86b] M. Bader, J. Haase, K. H. Frank, A. Puschmann and A. Otto."Orientational phase-transition in the system pyridine ag(111) - a near-edge x-ray-absorption fine-structure study". *Physical Review Letters* **56**, 1921 (1986b).

[Barja'10] S. Barja, M. Garnica, J. J. Hinarejos, A. L. V. de Parga, N. Martin and R. Miranda."Self-organization of electron acceptor molecules on graphene". *Chemical Communications* **46**, 8198 (2010).

[Chaffins'90] S. A. Chaffins, J. Y. Gui, C. H. Lin, F. Lu, G. N. Salaita, D. A. Stern and A. T. Hubbard."Multinitrogen heteroaromatics studied at Pt(111) surfaces by EELS, auger-spectroscopy, and electrochemistry - pyrazine, pyrimidine, pyridazine, 1,3,5-triazine, and their carboxylic-acid derivatives". *Langmuir* **6**, 1273 (1990).

[Chen'08] J. H. Chen, C. Jang, S. Adam, M. S. Fuhrer, E. D. Williams and M. Ishigami."Charged-impurity scattering in graphene". *Nature Physics* **4**, 377 (2008).

[Chen'07] W. Chen, S. Chen, D. C. Qi, X. Y. Gao and A. T. S. Wee."Surface transfer p-type doping of epitaxial graphene". *Journal of the American Chemical Society* **129**, 10418 (2007).

[Cohen'90] M. R. Cohen and R. P. Merrill."Adsorption of pyridine on Ni(111) - A high-resolution electron-energy loss spectroscopy, angular-resolved uv photoemission, and x-ray photoelectron-spectroscopy study". *Langmuir* **6**, 1282 (1990).

[Coletti'10] C. Coletti, C. Riedl, D. S. Lee, B. Krauss, L. Patthey, K. von Klitzing, J. H. Smet and U. Starke."Charge neutrality and band-gap tuning of epitaxial graphene on SiC by molecular doping". *Physical Review B* **81**, 235401 (2010).

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDa en grafeno

- [Coppens'67] P. Coppens. "Comparative x-ray and neutron diffraction study of bonding effects in s-triazine". *Science* **158**, 1577 (1967).
- [Denley'90] D. R. Denley. "Scanning tunneling microscopy of rough surfaces". *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **8**, 603 (1990).
- [Dewar'85] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy and J. J. P. Stewart. "The development and use of quantum-mechanical molecular-models .76. AM1 - a new general-purpose quantum-mechanical molecular-model". *Journal of the American Chemical Society* **107**, 3902 (1985).
- [Elias'09] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim and K. S. Novoselov. "Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane". *Science* **323**, 610 (2009).
- [Emery'11] J. D. Emery, Q. H. Wang, M. Zarrouati, P. Fenter, M. C. Hersam and M. J. Bedzyk. "Structural analysis of PTCDa monolayers on epitaxial graphene with ultra-high vacuum scanning tunneling microscopy and high-resolution X-ray reflectivity". *Surface Science* **605**, 1685 (2011).
- [Fouquet'09] P. Fouquet, M. R. Johnson, H. Hedgeland, A. P. Jardine, J. Ellis and W. Allison. "Molecular dynamics simulations of the diffusion of benzene sub-monolayer films on graphite basal plane surfaces". *Carbon* **47**, 2627 (2009).
- [Gawronski'07] H. Gawronski, J. Henzi, V. Simic-Milosevic and K. Morgenstern. "Using a chemical concept for reactivity for the interpretation of STM images of physisorbed molecules". *Applied Surface Science* **253**, 9047 (2007).
- [Gierz'08] I. Gierz, C. Riedl, U. Starke, C. R. Ast and K. Kern. "Atomic Hole Doping of Graphene". *Nano Letters* **8**, 4603 (2008).
- [Giovannetti'08] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. van den Brink and P. J. Kelly. "Doping graphene with metal contacts". *Physical Review Letters* **101**, 026803 (2008).
- [Glockler'98] K. Glockler, C. Seidel, A. Soukopp, M. Sokolowski, E. Umbach, M. Bohringer, R. Berndt and W. D. Schneider. "Highly ordered structures and submolecular scanning tunnelling microscopy contrast of PTCDa and DM-PBDCI monolayers on Ag(111) and Ag(110)". *Surface Science* **405**, 1 (1998).
- [Gomezrodriguez'91] J. M. Gomezrodriguez, A. M. Baro and R. C. Salvarezza. "Fractal characterization of gold deposits by scanning tunneling microscopy". *Journal of Vacuum Science & Technology B* **9**, 495 (1991).
- [Gomezrodriguez'92] J. M. Gomezrodriguez, A. M. Baro, L. Vazquez, R. C. Salvarezza, J. M. Vara and A. J. Arvia. "Fractal surfaces of gold and platinum electrodeposits - dimensionality determination by scanning tunneling microscopy". *Journal of Physical Chemistry* **96**, 347 (1992).
- [Hahn'06] J. R. Hahn and W. Ho. "Imaging and vibrational spectroscopy of single pyridine molecules on Ag(110) using a low-temperature scanning tunneling microscope". *Journal of Chemical Physics* **124**, 204708 (2006).
- [Hahn'10] J. R. Hahn and H. S. Kang. "Role of molecular orientation in vibration, hopping, and electronic properties of single pyridine molecules adsorbed on Ag(110) surface: A combined STM and DFT study". *Surface Science* **604**, 258 (2010).
- [Han'04] P. Han, B. A. Mantooth, E. C. H. Sykes, Z. J. Donhauser and P. S. Weiss. "Benzene on Au {111} at 4 K: Monolayer growth and tip-induced molecular cascades". *Journal of the American Chemical Society* **126**, 10787 (2004).
- [Hedgeland'09] H. Hedgeland, P. Fouquet, A. P. Jardine, G. Alexandrowicz, W. Allison and J. Ellis. "Measurement of single-molecule frictional dissipation in a prototypical nanoscale system". *Nature Physics* **5**, 561 (2009).
- [Hill'00] I. G. Hill, A. Kahn, Z. G. Soos and R. A. Pascal. "Charge-separation energy in films of pi-conjugated organic molecules". *Chemical Physics Letters* **327**, 181 (2000).

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDA en grafeno

- [Hlawacek'11] G. Hlawacek, F. S. Khokhar, R. van Gastel, B. Poelsema and C. Teichert. "Smooth Growth of Organic Semiconductor Films on Graphene for High-Efficiency Electronics". *Nano Letters* **11**, 333 (2011).
- [Hohage'96] M. Hohage, M. Bott, M. Morgenstern, Z. Y. Zhang, T. Michely and G. Comsa. "Atomic processes in low temperature Pt-dendrite growth on Pt(III)". *Physical Review Letters* **76**, 2366 (1996).
- [Hou'08] J. Q. Hou, H. S. Kang, K. W. Kim and J. R. Hahn. "Binding characteristics of pyridine on Ag(110)". *Journal of Chemical Physics* **128**, 134707 (2008).
- [Huang'09] H. Huang, S. Chen, X. Y. Gao, W. Chen and A. T. S. Wee. "Structural and Electronic Properties of PTCDA Thin Films on Epitaxial Graphene". *Acs Nano* **3**, 3431 (2009).
- [Hwang'91] R. Q. Hwang, J. Schroder, C. Gunther and R. J. Behm. "Fractal growth of 2-dimensional islands - au on Ru(0001)". *Physical Review Letters* **67**, 3279 (1991).
- [Iannelli'94] A. Iannelli, J. Merza and J. Lipkowski. "Adsorption of pyrazine at the Au(111) vertical-bar-aqueous solution interface". *Journal of Electroanalytical Chemistry* **376**, 49 (1994).
- [Ikezawa'00] Y. Ikezawa, Y. Koda, M. Shibuya and H. Terashima. "In situ FTIR study of pyrazine adsorbed on Au(111), Au(100) and Au(110) electrodes". *Electrochimica Acta* **45**, 2075 (2000).
- [Ji'10] W. Ji, L. A. Zotti, H. J. Gao and W. A. Hofer. "Comment on "Chemical versus van der Waals Interaction: The Role of the Heteroatom in the Flat Absorption of Aromatic Molecules C(6)H(6), C(5)NH(5), and C(4)N(2)H(4) on the Cu(110) Surface"". *Physical Review Letters* **104**, 099703 (2010).
- [Katsnelson'09] M. I. Katsnelson, F. Guinea and A. K. Geim. "Scattering of electrons in graphene by clusters of impurities". *Physical Review B* **79**, 195426 (2009).
- [Kendrick'96] C. Kendrick, A. Kahn and S. R. Forrest. "STM study of the organic semiconductor PTCDA on highly-oriented pyrolytic". *Applied Surface Science* **104**, 586 (1996).
- [Khokhar'10] F. S. Khokhar, R. van Gastel and B. Poelsema. "Role of topographical defects in organic film growth of 4,4 '-biphenyldicarboxylic acid on graphene: A low-energy electron microscopy study". *Physical Review B* **82**, 205409 (2010).
- [Kim'03] J. H. Kim, J. K. Song, H. Park, S. H. Lee, S. Y. Han and S. K. Kim. "Photoelectron spectroscopy of s-triazine anion clusters: Polarization-induced electron binding in aza-aromatic molecule". *Journal of Chemical Physics* **119**, 4320 (2003).
- [Krause'02] B. Krause. Growth and structure of the organic molecule PTCDA on Ag (111). Tesis doctoral. Stuttgart. 2002.
- [Kury'08] P. Kury, K. R. Roos, D. Thien, S. Moellenbeck, D. Wall, M. H.-v. Hoegen and F. J. M. z. Heringdorf. "Disorder-mediated ordering by self-interfactant effect in organic thin film growth of pentacene on silicon". *Organic Electronics* **9**, 461 (2008).
- [Lauffer'08] P. Lauffer, K. V. Emtsev, R. Graupner, T. Seyller and L. Ley. "Molecular and electronic structure of PTCDA on bilayer graphene on SiC(0001) studied with scanning tunneling microscopy". *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* **245**, 2064 (2008).
- [Leenaerts'08] O. Leenaerts, B. Partoens and F. M. Peeters. "Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: A first-principles study". *Physical Review B* **77**, 125416 (2008).
- [Leinbock'00] B. Leinbock, B. Kromker, H. Wiechert and M. Hofmann. "Orientational ordering of N₂O molecules adsorbed on graphite (0001): A novel commensurate pinwheel structure". *Physical Review Letters* **84**, 1954 (2000).
- [Li'12] G. Li, H. T. Zhou, L. D. Pan, Y. Zhang, J. H. Mao, Q. Zou, H. M. Guo, Y. L. Wang, S. X. Du and H. J. Gao. "Self-assembly of C(60) monolayer on epitaxially grown, nanostructured graphene on Ru(0001) surface". *Applied Physics Letters* **100**, 013304 (2012).

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDa en grafeno

- [Liu'06] H. Liu and P. Reinke. "C-60 thin film growth on graphite: Coexistence of spherical and fractal-dendritic islands". *Journal of Chemical Physics* **124**, 164707 (2006).c
- [Liu'08] H. Liu, Z. Lin, L. V. Zhigilei and P. Reinke. "Fractal structures in fullerene layers: Simulation of the growth process". *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 4687 (2008).
- [Lu'09] Y. H. Lu, W. Chen, Y. P. Feng and P. M. He. "Tuning the Electronic Structure of Graphene by an Organic Molecule". *Journal of Physical Chemistry B* **113**, 2 (2009).
- [Mandelbrot'82] B. B. Mandelbrot. "The Fractal Geometry of Nature". Freeman: New York. 1982. (1982).
- [Martinez-Galera'11a] A. J. Martinez-Galera and J. M. Gomez-Rodriguez. "Nucleation and Growth of the Prototype Azabenzene 1,3,5-Triazine on Graphite Surfaces at Low Temperatures". *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 11089 (2011a).
- [Martinez-Galera'11b] A. J. Martinez-Galera and J. M. Gomez-Rodriguez. "Surface Diffusion of Simple Organic Molecules on Graphene on Pt(111)". *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 23036 (2011b).
- [Meyer zu Heringdorf'01] F. J. Meyer zu Heringdorf, M. C. Reuter and R. M. Tromp. "Growth dynamics of pentacene thin films". *Nature* **412**, 517 (2001).
- [Michely'04] T. Michely and J. Krug. "Islands, Mounds and Atoms. Patterns and Processes in Crystal Growth Far from Equilibrium;". Springer: Berlin, 2004. (2004).
- [Mitchell'90] M. W. Mitchell and D. A. Bonnell. "Quantitative topographic analysis of fractal surfaces by scanning tunneling microscopy". *Journal of Materials Research* **5**, 2244 (1990).
- [Nicoara'03] N. Nicoara, O. Custance, D. Granados, J. M. Garcia, J. M. Gomez-Rodriguez, A. M. Baro and J. Mendez. "Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy on organic PTCDa films deposited on sulfur passivated GaAs(001)". *Journal of Physics-Condensed Matter* **15**, S2619 (2003).
- [Nicoara'10] N. Nicoara, O. Paz, J. Mendez, A. M. Baro, J. M. Soler and J. M. Gomez-Rodriguez. "Adsorption and electronic properties of PTCDa molecules on Si(111)-(7 X 7): Scanning tunneling microscopy and first-principles calculations". *Physical Review B* **82**, 075402 (2010).
- [Nicoara'06] N. Nicoara, E. Roman, J. M. Gomez-Rodriguez, J. A. Martin-Gago and J. Mendez. "Scanning tunneling and photoemission spectroscopies at the PTCDa/Au(111) interface". *Organic Electronics* **7**, 287 (2006).
- [Nicoleta'07] N. Nicoleta. *Structural and electronic properties of PTCDa single molecules and molecular layers on metal and semiconductor surfaces*, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2007.
- [Novoselov'04] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov. "Electric field effect in atomically thin carbon films". *Science* **306**, 666 (2004).
- [Paz'07] O. Paz. *Integración de simulaciones ab initio de imágenes y espectros de efecto túnel con experimentos*, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2007.
- [Pollard'10] A. J. Pollard, E. W. Perkins, N. A. Smith, A. Saywell, G. Goretzki, A. G. Phillips, S. P. Argent, H. Sachdev, F. Muller, S. Hufner, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, J. Osterwalder, T. Greber, S. Berner, N. R. Champness and P. H. Beton. "Supramolecular Assemblies Formed on an Epitaxial Graphene Superstructure". *Angewandte Chemie-International Edition* **49**, 1794 (2010).
- [Roder'93] H. Roder, E. Hahn, H. Brune, J. P. Bucher and K. Kern. "Building one-dimensional and 2-dimensional nanostructures by diffusion-controlled aggregation at surfaces". *Nature* **366**, 141 (1993).
- [Roos'11] M. Roos, B. Uhl, D. Kuenzel, H. E. Hoster, A. Gross and R. J. Behm. "Intermolecular vs molecule-substrate interactions: A combined STM and theoretical study of supramolecular phases on graphene/Ru(0001)". *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2**, 365 (2011).

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDA en grafeno

- [Rusponi'10] S. Rusponi, M. Papagno, P. Moras, S. Vlais, M. Etzkorn, P. M. Sheverdyaeva, D. Pacile, H. Brune and C. Carbone. "Highly Anisotropic Dirac Cones in Epitaxial Graphene Modulated by an Island Superlattice". *Physical Review Letters* **105**, 246803 (2010).
- [Safiei'10] A. Safiei, J. Henzl and K. Morgenstern. "Isomerization of an Azobenzene Derivative on a Thin Insulating Layer by Inelastically Tunneling Electrons". *Physical Review Letters* **104**, 216102 (2010).
- [Schedin'07] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson and K. S. Novoselov. "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene". *Nature Materials* **6**, 652 (2007).
- [Smith'78] J. H. Smith and A. I. M. Rae. "The structural phase change in s-triazine: I. The crystal-structure of the low-temperature phase". *Journal of Physics C-Solid State Physics* **11**, 1761 (1978).
- [Suarez'11] A. M. Suarez, L. R. Radovic, E. Bar-Ziv and J. O. Sofo. "Gate-Voltage Control of Oxygen Diffusion on Graphene". *Physical Review Letters* **106**, 146802 (2011).
- [Sun'10] J. T. Sun, Y. H. Lu, W. Chen, Y. P. Feng and A. T. S. Wee. "Linear tuning of charge carriers in graphene by organic molecules and charge-transfer complexes". *Physical Review B* **81**, 155403 (2010).
- [Sutter'09] P. Sutter, J. T. Sadowski and E. Sutter. "Graphene on Pt(111): Growth and substrate interaction". *Physical Review B* **80**, 245411 (2009).
- [Tian'10] X. Q. Tian, J. B. Xu and X. M. Wang. "Self-Assembly of PTCDA Ultrathin Films on Graphene: Structural Phase Transition and Charge Transfer Saturation". *Journal of Physical Chemistry C* **114**, 20917 (2010).
- [Ugeda'11] M. M. Ugeda, D. Fernandez-Torre, I. Brihuega, P. Pou, A. J. Martinez-Galera, R. Perez and J. M. Gomez-Rodriguez. "Point Defects on Graphene on Metals". *Physical Review Letters* **107**, 116803 (2011).
- [Venables'84] J. A. Venables, G. D. T. Spiller and M. Hanbucken. "Nucleation and growth of thin films". *Reports on Progress in Physics* **47**, 399 (1984).
- [Wagner'07] T. Wagner, A. Bannani, C. Bobisch, H. Karacuban and R. Moeller. "The initial growth of PTCDA on Cu(111) studied by STM". *Journal of Physics-Condensed Matter* **19**, 056009 (2007).
- [Wan'01] L. J. Wan, C. Wang, C. Bai and M. Osawa. "Adlayer structures of benzene and pyridine molecules on Cu(100) in solution by ECSTM". *Journal of Physical Chemistry B* **105**, 8399 (2001).
- [Wang'02] D. Wang, Q. M. Xu, L. J. Wan, C. Wang and C. L. Bai. "Adlayer structures of pyridine, pyrazine and triazine on Cu(111): An in situ scanning tunneling microscopy study". *Langmuir* **18**, 5133 (2002).
- [Wang'09a] Q. H. Wang and M. C. Hersam. "Room-temperature molecular-resolution characterization of self-assembled organic monolayers on epitaxial graphene". *Nature Chemistry* **1**, 206 (2009).
- [Wang'09b] X. R. Wang, X. L. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P. K. Weber, H. L. Wang, J. Guo and H. J. Dai. "N-Doping of Graphene Through Electrothermal Reactions with Ammonia". *Science* **324**, 768 (2009).
- [Wehling'08] T. O. Wehling, A. I. Lichtenstein and M. I. Katsnelson. "First-principles studies of water adsorption on graphene: The role of the substrate". *Applied Physics Letters* **93**, 202110 (2008).
- [Wheatley'55] P. J. Wheatley. "The crystal and molecular structure of s-triazine". *Acta Crystallographica* **8**, 224 (1955).
- [Witten'81] T. A. Witten and L. M. Sander. "Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon". *Physical Review Letters* **47**, 1400 (1981).
- [Wuest'10] J. D. Wuest and A. Rochefort. "Strong adsorption of aminotriazines on graphene". *Chemical Communications* **46**, 2923 (2010).

Capítulo 4: Crecimiento de 1,3,5-triacina y PTCDa en grafeno

[Zeppenfeld'97] P. Zeppenfeld, J. Goerge, V. Diercks, R. Halmer, R. David, G. Comsa, A. Marmier, C. Ramseyer and C. Girardet. "Orientational ordering on a corrugated substrate: Novel pinwheel structure for N-2 adsorbed on Cu(110)". *Physical Review Letters* **78**, 1504 (1997).

[Zhang'11] W. Zhang, C.-T. Lin, K.-K. Liu, T. Tite, C.-Y. Su, C.-H. Chang, Y.-H. Lee, C.-W. Chu, K.-H. Wei, J.-L. Kuo and L.-J. Li. "Opening an Electrical Band Gap of Bilayer Graphene with Molecular Doping". *Acs Nano* **5**, 7517 (2011).

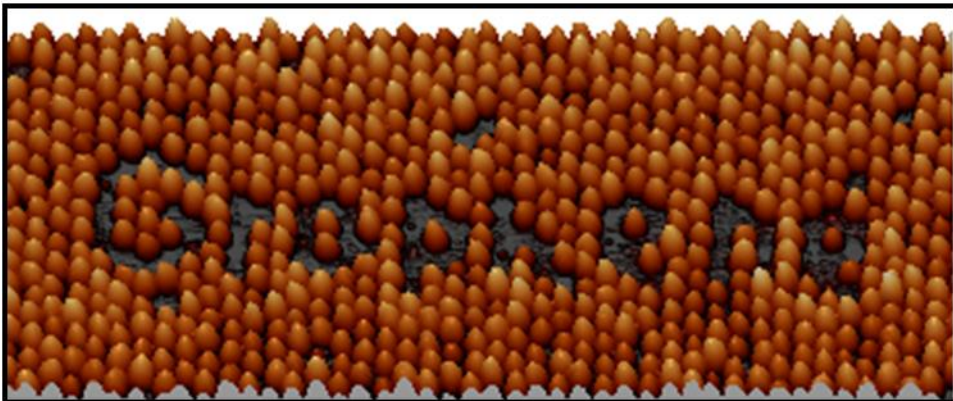
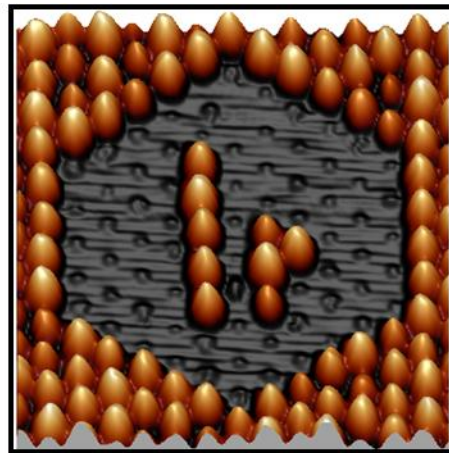
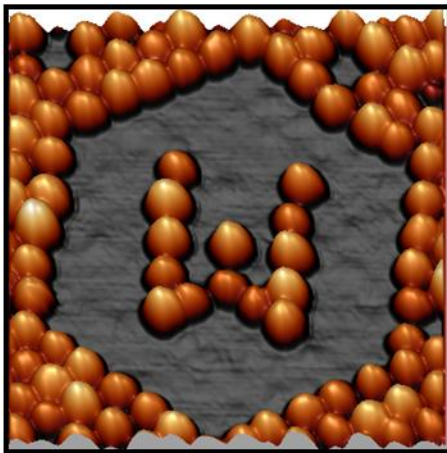
[Zhang'10] Y. H. Zhang, K. G. Zhou, K. F. Xie, J. Zeng, H. L. Zhang and Y. Peng. "Tuning the electronic structure and transport properties of graphene by noncovalent functionalization: effects of organic donor, acceptor and metal atoms". *Nanotechnology* **21**, 065201 (2010).

[Zheng'04] W. X. Zheng, N. B. Wong, W. Z. Wang, G. Zhou and A. M. Tian. "Theoretical study of 1,3,4,6,7,9,9b-heptaazaphenylene and its ten derivatives". *Journal of Physical Chemistry A* **108**, 97 (2004).

[Zhou'11] H. T. Zhou, J. H. Mao, G. Li, Y. L. Wang, X. L. Feng, S. X. Du, K. Muellen and H. J. Gao. "Direct imaging of intrinsic molecular orbitals using two-dimensional, epitaxially-grown, nanostructured graphene for study of single molecule and interactions". *Applied Physics Letters* **99**, 153101 (2011).

[Zhou'08] S. Y. Zhou, D. A. Siegel, A. V. Fedorov and A. Lanzara. "Metal to insulator transition in epitaxial graphene induced by molecular doping". *Physical Review Letters* **101**, 086402 (2008).

Capítulo 5: Manipulación mediante STM y escritura nanométrica con agregados metálicos sobre superficies de grafeno/Ir(111).



Capítulo 5: Agregados atómicos de W e Ir en grafeno

En los capítulos anteriores se ha explicado ya el potencial del grafeno para jugar un importante papel en una tecnología futura. En relación a este aspecto, el estudio, tanto de la formación, como de las propiedades de agregados compuestos por unos pocos átomos metálicos sobre superficies de grafeno podría tener una enorme relevancia. A modo de ejemplo estos agregados podrían ser extremadamente útiles para la construcción de contactos metálicos en una hipotética generación de circuitos electrónicos de reducidas dimensiones basados en grafeno. Con este fin sería deseable no solo ser capaces de crecer agregados de dimensiones reducidas sobre la superficie de grafeno sino también de poder manipularlos controladamente a una escala nanométrica. Sin embargo, según veremos en la sección 5.2, con anterioridad a los experimentos que se presentan en este capítulo no existían en la literatura mecanismos suficientemente controlados para la manipulación a la escala nanométrica de especies adsorbidas sobre superficies de grafeno a temperatura ambiente [Donner'09, Sessi'09].

Por otra parte, desde un punto de vista fundamental, el estudio de la formación así como de las propiedades de agregados atómicos (*clusters*) sobre superficies de grafeno es también un tema de gran interés. Es bien conocido que, debido a efectos de confinamiento cuántico, los agregados formados por un número reducido de átomos presentan una serie de propiedades que no se encuentran presentes en el volumen del material [Deheer'93]. Especial mención debe hacerse a la estructura electrónica de agregados compuestos por átomos metálicos que en algunos casos resulta ser similar a la de un pozo de potencial esférico [Ekardt'84, Knight'84]. Además, en ocasiones se ha observado que las estructuras de los mismos encontradas con una mayor frecuencia son aquellas en las que se cumple que el número de electrones de valencia coincide con el número de electrones necesarios para llenar una capa de niveles energéticos del pozo de potencial esférico. Otro ejemplo de la dependencia de las propiedades con las dimensiones de los materiales se ha encontrado en la reactividad del oro. En este caso se ha demostrado que, aunque se trata de un material inerte cuando se encuentra formando parte de un sólido cristalino, en pequeños agregados menores que unos 5 nm depositados sobre óxidos metálicos presenta una naturaleza catalítica inusitada [Haruta'97]. Asimismo, otros ejemplos relevantes son las peculiares propiedades magnéticas observadas en agregados formados por pocos átomos de Mn que se acoplan magnéticamente [Sessoli'93] o la desaparición de la superconductividad por debajo de un cierto tamaño crítico en agregados compuestos por elementos superconductores como el Pb y el Sn [Bose'10]. Sin embargo, como consecuencia de la importancia de la superficie con respecto del volumen en este tipo de agregados de reducidas dimensiones, sus propiedades pueden depender fuertemente del medio en el que se encuentran. Por esta razón, la superficie de grafeno, debido a su baja reactividad, se convierte en un escenario ideal para el estudio de las

Capítulo 5: Agregados atómicos de W e Ir en graf

propiedades intrínsecas de estos agregados atómicos. En este capítulo se mostrará que, a pesar del carácter inerte de la superficie de grafeno, ésta tiene una influencia significativa en el crecimiento de agregados.

Este capítulo consta de dos partes bien diferenciadas entre sí. En la primera de ellas se estudia la formación de agregados compuestos por átomos de W e Ir sobre superficies de grafeno/Ir(111) poniendo un énfasis especial en la estructura interna de los mismos. En este caso, la existencia de diferentes dominios rotacionales en dicha superficie ha permitido realizar un análisis de la influencia de la rotación de la capa de grafeno con respecto del sustrato de Ir(111) en el crecimiento de los agregados. La segunda mitad del capítulo se dedica a la descripción de un método desarrollado en la presente tesis para la manipulación controlada de los agregados atómicos formados sobre la superficie de grafeno/Ir(111). En particular, se presta especial atención a aspectos tales como el control ofrecido por este método, la reproducibilidad del mismo en función de los parámetros de túnel así como la estabilidad a temperatura ambiente de las nanoestructuras que, según se verá, permite crear.

5.1. Formación de agregados de pocos átomos de W e Ir en grafeno/Ir(111).

La formación de agregados compuestos por unos pocos átomos ha sido observada en varios estudios experimentales muy recientes relacionados con la adsorción de distintos materiales sobre superficies de grafeno crecidas epitaxialmente en diferentes sustratos metálicos. En estos trabajos se demuestra que la distribución de los agregados sobre la superficie de grafeno es diferente en cada caso. De manera más concreta, mientras que en algunos casos como el Ni adsorbido sobre grafeno/Rh(111) [Sicot'10], el Ru sobre grafeno/Ru(0001) [Sutter'11] o el Eu sobre grafeno/Ir(111) [Foerster'12] los agregados formados se encuentran distribuidos en la superficie sin ningún orden bien definido, en otros tiene lugar la formación de una red ordenada de agregados atómicos con tamaños similares. En particular, estas redes de agregados han sido observadas para la adsorción de Ir [N'Diaye'06, N'Diaye'09, Rusponi'10], Rh [Cavallin'12], Pt, W y Re [N'Diaye'09] sobre grafeno/Ir(111) así como para la adsorción de Pt sobre grafeno/Ru(0001) [Donner'09].

Según se ha indicado en la introducción, en este capítulo se centrará la atención en el estudio de agregados de W e Ir formados sobre superficies de grafeno crecido epitaxialmente en sustratos de Ir(111). Conforme se acaba de señalar, la formación de redes de agregados de algunos metales de transición, entre los que se incluye el W y el Ir, sobre superficies de grafeno/Ir(111) ha sido previamente observada. Sin embargo, el estudio tanto teórico

Capítulo 5: Agregados atómicos de W e Ir en grafeno

[Feibelman'09] como experimental [N'Diaye'06, N'Diaye'09, Rusponi'10] realizado se ha restringido a la adsorción de estos materiales sobre regiones de superficies de grafeno/Ir(111) en las que las celdas unidad de las superficies de grafeno y de Ir(111) se encuentran alineadas. En otras palabras, puede decirse que no existe en la literatura ningún estudio de este tipo realizado sobre áreas en las que la capa de grafeno se encuentra rotada con respecto de la superficie de Ir(111). Esto motivó a emprender en la presente tesis el primer estudio experimental sobre la adsorción de átomos de metales de transición sobre superficies de grafeno/Ir(111) en función de la orientación relativa de la capa de grafeno y el substrato de Ir(111). Los resultados obtenidos para la adsorción de W han permitido extraer valiosa información relacionada con la estructura cristalina de los agregados de W tanto en regiones en las que la capa de grafeno está alineada con respecto de la superficie de Ir(111) como en áreas en las que ambas presentan distintas rotaciones. A su vez, esto ha hecho posible elaborar un modelo para la adsorción de los agregados de W en función de la orientación rotacional de la capa de grafeno con respecto del substrato metálico.

5.1.1. Procedimiento experimental.

El crecimiento de las monocapas de grafeno sobre las superficies de Ir(111) se realizó mediante CVD de baja presión (esto es, en ultra-alto vacío) siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 2. Los *clusters* de W y los de Ir fueron formados por sublimación de esos materiales sobre grafeno/Ir(111). La sublimación de tungsteno fue realizada mediante un filamento sencillo calentado por efecto Joule. Del mismo modo el Ir fue sublimado utilizando un evaporador construido durante la presente tesis doctoral y que se describió en el capítulo 1. En lo referente a la sublimación, tanto de W como de Ir, debe mencionarse que en el transcurso de los experimentos que se presentan en este capítulo la adsorción de ambos materiales se llevó a cabo con la muestra de grafeno/Ir(111) a temperatura ambiente. Asimismo conviene señalar que la calibración del ritmo de deposición de estos dos metales en función de la temperatura del filamento se llevó a cabo mediante imágenes de STM adquiridas sobre áreas de la muestra de Ir(111) sin recubrir de grafeno. Por tanto, los recubrimientos que se dan en este capítulo están definidos con respecto de la densidad atómica de la superficie del Ir(111). Además, en relación con la calibración del ritmo de deposición es importante señalar que la temperatura en el filamento se midió con un pirómetro digital de infrarrojos (CHINO, modelo: IR-AH1S) seleccionando una emisividad de 0.1 para el W y de 0.25 para el Ir. De este modo se pudo observar que para una temperatura medida en el filamento de W de 2400 °C el ritmo de deposición fue de 8×10^{-3} ML/s mientras

Capítulo 5: Agregados atómicos de W e Ir en graf

que en el caso del Ir el mismo ritmo de adsorción fue obtenido para una temperatura medida en el filamento de 1500 °C. Por último, es conveniente comentar que antes de proceder a depositar ambos materiales sobre la superficie de grafeno los respectivos filamentos fueron desgasificados durante cierto tiempo a la temperatura de sublimación. Esto permitió que la presión de la cámara de preparación se mantuviera siempre en el intervalo de 10^{-10} Torr durante la exposición de la muestra.

5.1.2. Agregados de átomos de W en grafeno/Ir(111).

En la Figura 5.1 se muestra una imagen de STM obtenida después de la adsorción de 0.48 ± 0.05 ML de W sobre una superficie de grafeno crecido epitaxialmente sobre un substrato de Ir(111) y que presentaba el patrón de moiré más habitual en esta superficie (esto es, con una periodicidad de ~ 25 Å). En ella puede apreciarse una red ordenada de agregados, compuestos por átomos de W, que se ha formado sobre la superficie de grafeno/Ir(111). Además, puede también observarse cómo esta red de agregados mantiene un ordenamiento casi perfecto a lo largo de grandes áreas de la muestra. La periodicidad, 25 Å, de la estructura formada por los agregados coincide con la periodicidad del patrón de moiré resultante del alineamiento de la red del grafeno con respecto del substrato de Ir(111). Por tanto, resulta lógico pensar que debajo de esta red de agregados se encuentra dicho patrón de moiré y que éste actúa como un molde que induce la formación de la estructura. Asimismo, es interesante señalar que esta red es idéntica a las observadas en la literatura para otros elementos metálicos como el Ir, Pt e incluso W adsorbidos en regiones de grafeno/Ir(111) que presentan esta misma orientación relativa entre la capa de grafeno y el substrato de Ir(111) [N'Diaye'06, N'Diaye'09]. Esta superestructura formada por los agregados de W puede apreciarse con más detalle en la imagen de STM mostrada en la Figura 5.2 que ha sido adquirida sobre un área de menor tamaño.

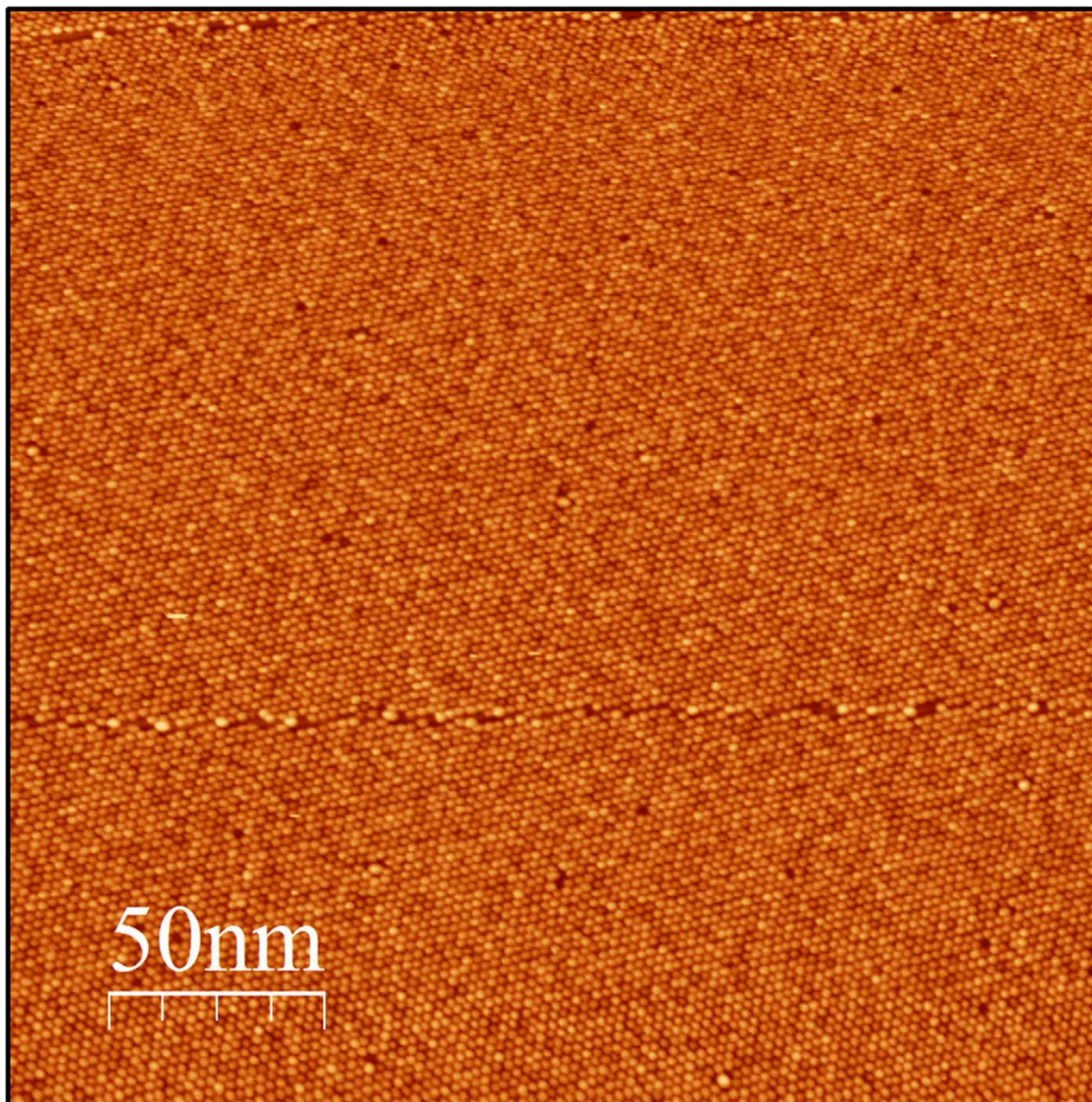


Figura 5.1. Imagen de STM adquirida después de la adsorción de 0.48 ± 0.05 ML de W en una región de la superficie de grafeno/Ir(111) en la que las redes del grafeno y del Ir(111) se encuentran alineadas. En ella puede observarse cómo la red formada por los agregados de W presenta un alto grado de perfección sobre grandes regiones de la muestra. Parámetros de túnel: $V_s = +1.5$ V, $I_T = 50$ pA; tamaño: 250×250 nm².

En imágenes de STM como la de la Figura 5.3a puede observarse que en determinadas regiones (véase la mitad superior de la imagen) se han formado agregados de mayor tamaño que se encuentran distribuidos aleatoriamente por la superficie. La imagen de STM mostrada en la Figura 5.3b que ha sido adquirida en la región indicada en la Figura 5.3a permite observar que el patrón de moiré presente en esta zona particular de la superficie de grafeno/Ir(111) es aquél para el que la superestructura resultante puede escribirse como $G/Ir(111) - \sqrt{129} \times \sqrt{129} - R22.4^\circ$ con respecto del sustrato de Ir(111). En relación a este aspecto es interesante mencionar que mediante el estudio exhaustivo realizado con STM en el

Capítulo 5: Agregados atómicos de W e Ir en graf

transcurso de la presente tesis doctoral se ha observado que en ninguno de los patrones de moiré en los que la capa de grafeno se encuentra rotada con respecto de la superficie de Ir(111) se forma una red ordenada de agregados atómicos. Por tanto, esto demuestra que la adsorción de átomos de W sobre la superficie de grafeno/Ir(111) produce diferentes resultados en función de la orientación rotacional existente entre la capa de grafeno y el sustrato de Ir(111). De manera adicional es interesante observar en la imagen de la Figura 5.3a cómo existe un gran número de agregados que se encuentran adsorbidos justo en la frontera entre dominios rotacionales de la capa de grafeno.

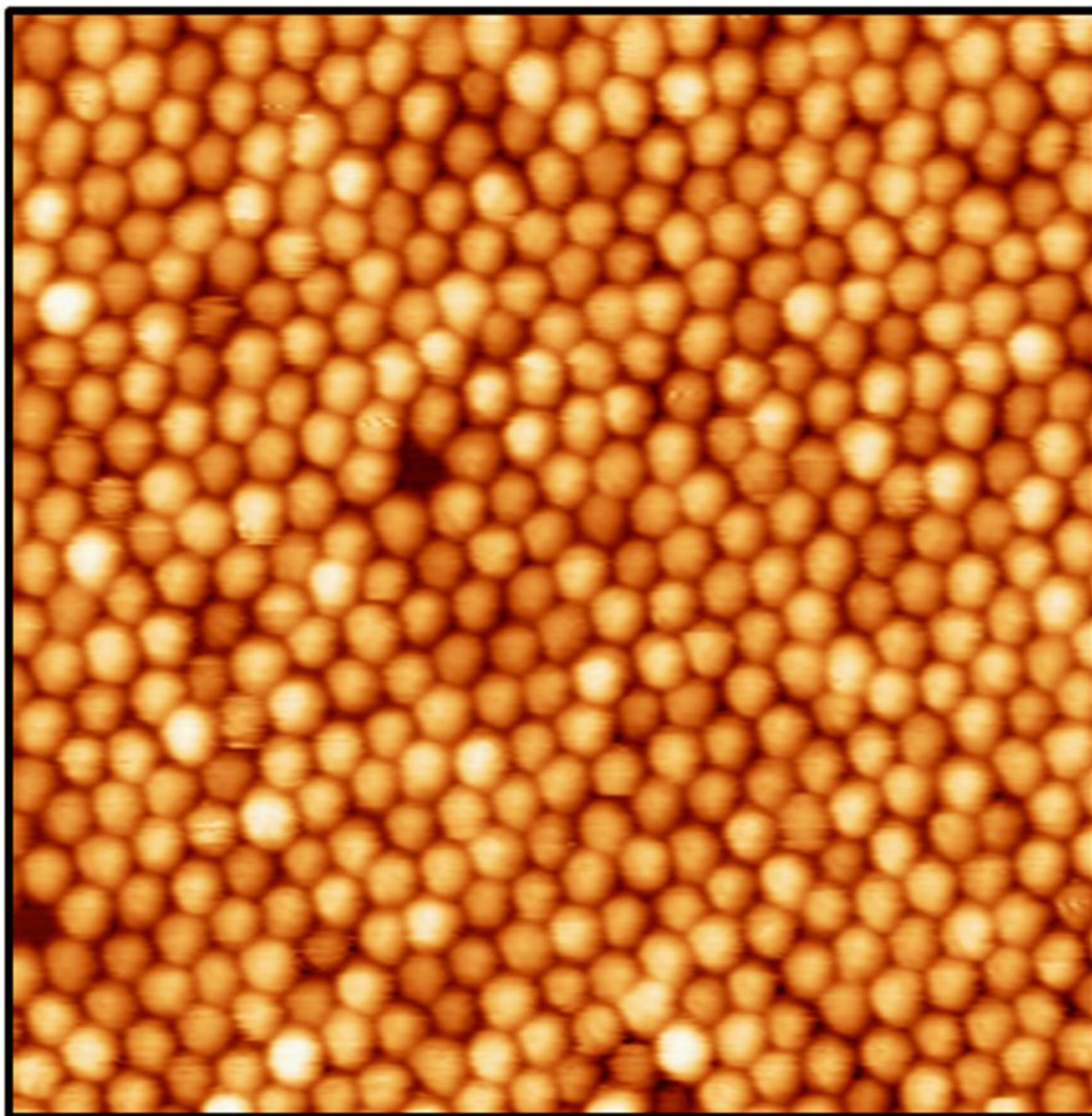


Figura 5.2. Imagen de STM adquirida después de la adsorción de 0.48 ± 0.05 ML de W sobre una muestra de grafeno/Ir(111). En ella se observa la red formada por los agregados de átomos de W sobre una región de 50×50 nm² en la que la capa de grafeno se encuentra alineada con respecto del sustrato de Ir(111). Parámetros de túnel: $V_s = +1.5$ V, $I_T = 50$ pA.

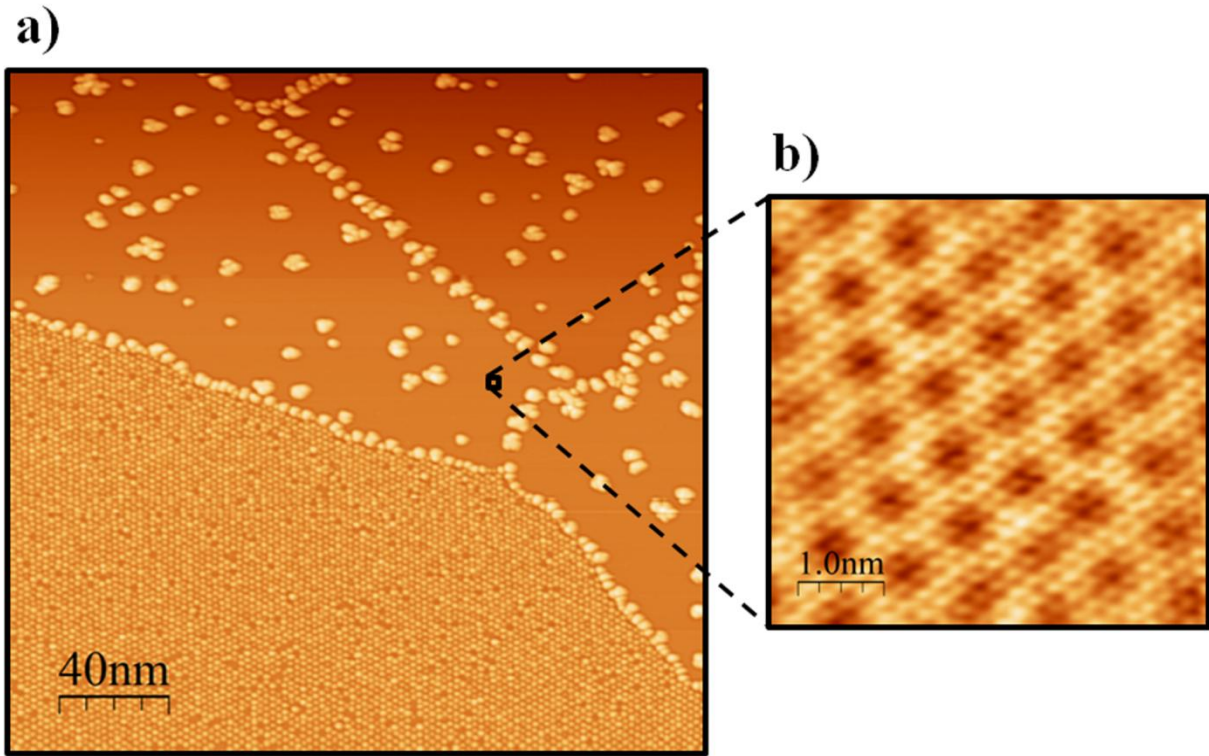


Figura 5.3. a) Imagen de STM adquirida después de la adsorción de 0.48 ± 0.05 ML de W sobre una muestra de grafeno crecido epitaxialmente sobre una superficie de Ir(111). En la parte inferior de la imagen puede observarse la red formada por los agregados sobre regiones en las que la capa de grafeno se encuentra alineada con respecto del sustrato de Ir(111). Sin embargo, en la parte superior se observa la formación de agregados de mayor tamaño y sin un orden aparente. Parámetros de túnel: $V_s = +1.5$ V, $I_T = 50$ pA; tamaño: 250×250 nm². **b)** Imagen de STM adquirida sobre el área de 5×5 nm² indicada por el recuadro de la Figura 5.3a. En esta imagen puede observarse el patrón de moiré asociado a la superestructura $G/\text{Ir}(111) - (\sqrt{129}x\sqrt{129}) - R22.4^\circ$ definida con respecto del sustrato de Ir(111) o $G/\text{Ir}(111) - (\sqrt{157}x\sqrt{157}) - R4^\circ$ referida a la red atómica del grafeno. Parámetros de túnel: $V_s = +71$ mV, $I_T = 1.1$ nA.

Con la finalidad de extraer información acerca de la estructura de los agregados formados sobre capas de grafeno que presentan diferentes orientaciones con respecto de la superficie de Ir(111) se ha realizado un estudio de STM sobre las alturas aparentes de los mismos. En la Figura 5.4 se muestra una serie de histogramas de alturas aparentes de agregados atómicos formados después de la adsorción de diferentes recubrimientos de W sobre áreas de superficies de grafeno/Ir(111) en las que la capa de grafeno se encontraba alineada con respecto de la superficie de Ir(111). En ellos puede observarse cómo los agregados para los cuales la altura aparente observada es un múltiplo entero del espaciado entre planos atómicos de la orientación (110) del cristal de W ($h_{[110]} = 2.24$ Å) son los más comúnmente encontrados. Por tanto, estos histogramas sugieren que los agregados tienen cierta tendencia a presentar una estructura cristalina compuesta por capas donde los átomos se encuentran distribuidos del mismo modo que en el plano (110) del cristal de W. No obstante, dada la anchura de los picos se deduce que agregados con diferentes estructuras internas

Capítulo 5: Agregados atómicos de W e Ir en graf

también se encuentran presentes. N' Diaye *et al.* [N'Diaye'09] han estudiado la formación de pequeños agregados de iridio y de platino crecidos sobre superficies de grafeno/Ir(111) que presentaban el mismo moiré que las superficies que acabamos de ver. De acuerdo con sus resultados, ambos tipos de agregados poseen texturas fuera de plano de tipo [111], a diferencia de lo encontrado para nuestros agregados de W. El origen de esta diferencia está relacionado con las distintas estructuras cristalográficas de volumen, y parámetros de red, que presentan el Pt y el Ir (ambos fcc) frente al W (bcc), según se explica más adelante.

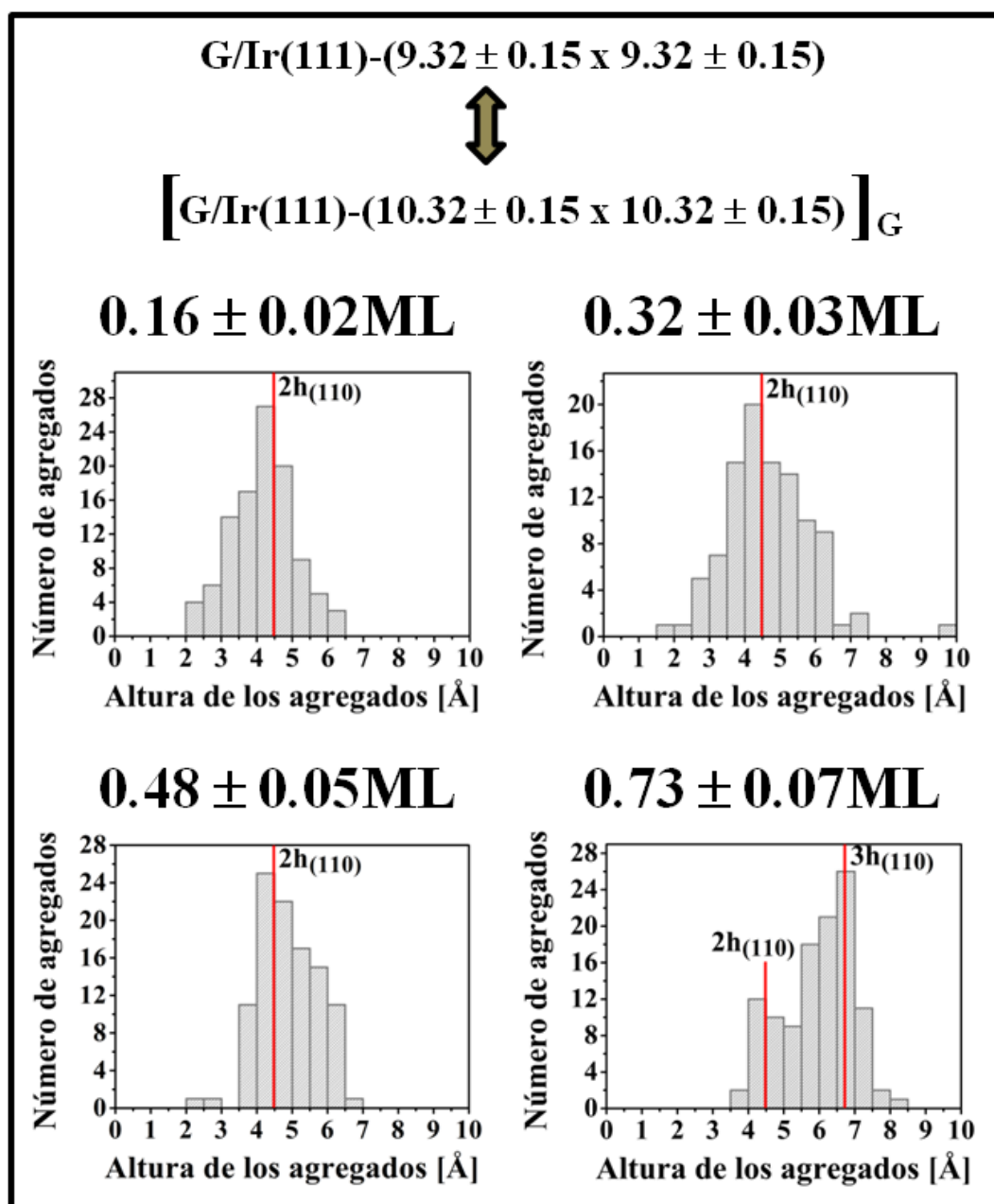


Figura 5.4. Histogramas construidos a partir de la altura aparente observada en agregados atómicos formados después de la adsorción de 0.16 ± 0.02 ML, 0.32 ± 0.03 ML, 0.48 ± 0.05 ML y 0.73 ± 0.07 ML de W sobre áreas en las que la superficie de grafeno y el sustrato de Ir(111) se encuentran alineados entre sí. Las posiciones de los picos observados en ellos coinciden con las distancias entre planos de la orientación (110) de la estructura cristalina del W.

Capítulo 5: Agregados atómicos de W e Ir en grafeno

El estudio de histogramas de las alturas aparentes de los agregados se ha extendido a otros moirés observados en el sistema grafeno/Ir(111). Así, los histogramas correspondientes a regiones de la superficie de grafeno/Ir(111) que presentan el patrón de moiré asociado a la superestructura descrita por $G/\text{Ir}(111)-(\sqrt{129}x\sqrt{129})-R22.4^\circ$ con respecto del sustrato de Ir(111) se muestra en la Figura 5.5. De acuerdo con los histogramas medidos para distintos recubrimientos, para esta orientación de la capa de grafeno sobre la superficie de Ir(111), los agregados tienden a crecer tridimensionalmente, observándose distintos picos bien marcados en las distribuciones de altura. Estos picos presentan alturas más próximas a múltiplos enteros de las distancias entre planos (111) ($h_{[111]} = 0.91 \text{ \AA}$) que las correspondientes a planos (110) ($h_{[110]} = 2.24 \text{ \AA}$). Ello sugiere que estos agregados crecen preferentemente a partir de capas del plano (111) del cristal de W.

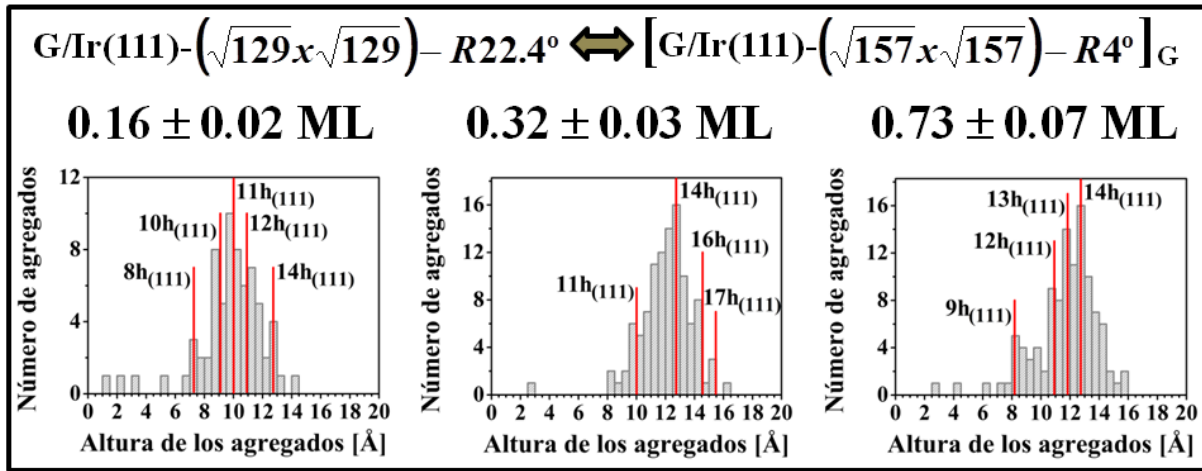


Figura 5.5. Histogramas construidos a partir de la altura aparente observada en más de 100 agregados atómicos formados después de la adsorción de $0.16 \pm 0.02 \text{ ML}$, $0.32 \pm 0.03 \text{ ML}$ y $0.73 \pm 0.07 \text{ ML}$ de W sobre áreas en las que la superficie de grafeno y el sustrato de Ir(111) presentan el patrón de moiré con periodicidad $G/\text{Ir}(111)-(\sqrt{129}x\sqrt{129})-R22.4^\circ$ con respecto del sustrato de Ir(111). En ellos se observa cómo las alturas determinadas por las posiciones de los picos coinciden con las distancias entre planos de la orientación (111) de la estructura cristalina del W.

Del mismo modo este estudio ha sido realizado también sobre áreas de la superficie de grafeno/Ir(111) que presentan el patrón de moiré cuya superestructura se denota como $G/\text{Ir}(111)-\sqrt{13}x\sqrt{13}-R13.9^\circ$ con respecto del sustrato de Ir(111). En la Figura 5.6 se muestran los histogramas obtenidos para tres recubrimientos diferentes de W. Estos histogramas sugieren que, al igual que sucedía sobre el patrón de moiré con periodicidad $G/\text{Ir}(111)-(\sqrt{129}x\sqrt{129})-R22.4^\circ$ con respecto de la superficie de Ir(111), los agregados tienden a crecer con un espaciado entre capas atómicas similar a la distancia entre planos (111) del cristal de W.

Capítulo 5: Agregados atómicos de W e Ir en graf

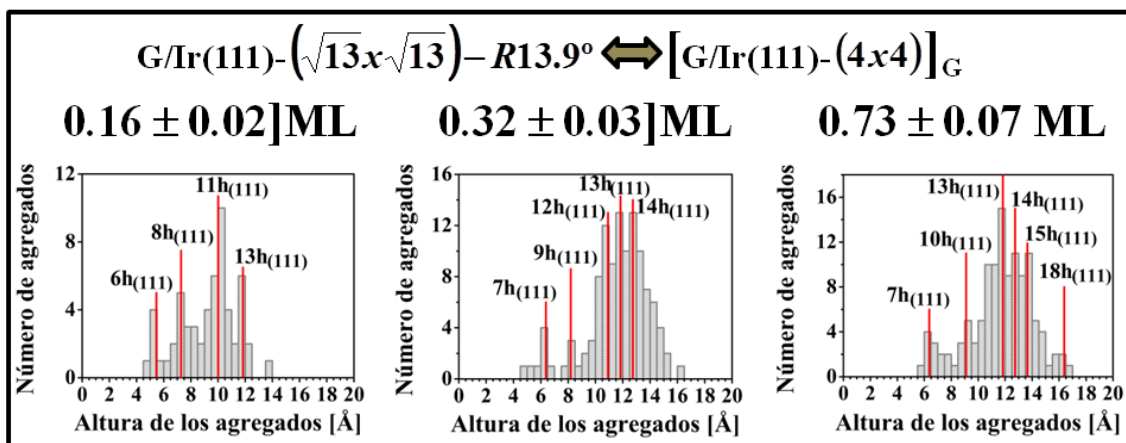


Figura 5.6. Histogramas contruidos a partir de la altura aparente observada en más de 100 agregados atómicos formados después de la adsorción de $0.16 \pm 0.02 \text{ ML}$, $0.32 \pm 0.03 \text{ ML}$ y $0.73 \pm 0.07 \text{ ML}$ de W sobre áreas en las que la superficie de grafeno y el sustrato de Ir(111) presentan el patrón de moiré con periodicidad $G/\text{Ir}(111) - (\sqrt{13} \times \sqrt{13}) - R13.9^\circ$ con respecto del sustrato de Ir(111). Los picos observados alcanzan su valor máximo en torno a alturas que son múltiplos enteros de la distancia entre planos de la orientación (111) de la estructura cristalina del W.

En la Figura 5.7 se muestra una gráfica que recoge la evolución del número medio de capas atómicas de los agregados en función del recubrimiento de W para cada una de las tres orientaciones de la capa de grafeno con respecto del sustrato de Ir(111) estudiadas en esta sección. En ella se observa cómo para un mismo recubrimiento los agregados que crecen sobre áreas en las que la capa de grafeno se encuentra rotada con respecto de la superficie de Ir(111) presentan un mayor número de alturas atómicas. Por el contrario, no se observan diferencias significativas en las alturas aparentes promedio de los agregados formados sobre áreas que presentan las dos orientaciones estudiadas en esta sección para las cuales la capa de grafeno está rotada con respecto del sustrato de Ir(111).

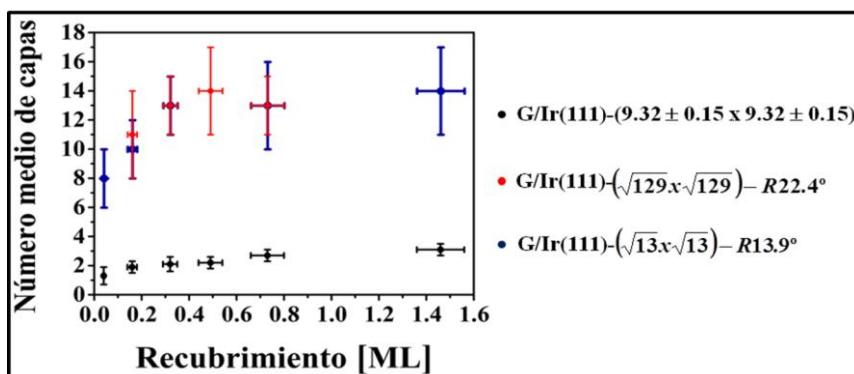


Figura 5.7. Evolución del número medio de capas atómicas en función del recubrimiento para tres orientaciones diferentes de la capa de grafeno con respecto de la superficie de Ir(111). En el caso del moiré con periodicidad $G/\text{Ir}(111) - (9.32 \pm 0.15 \times 9.32 \pm 0.15)$ con respecto del sustrato de Ir(111) las alturas atómicas están referidas a la distancia entre planos de la orientación (110) del cristal de W que es 2.24 Å . Por el contrario, para los dos patrones de moiré en los que la red del grafeno está rotada con respecto de la superficie de Ir(111) el espaciado entre capas se refiere a los 0.91 Å de distancia que hay entre planos de la orientación (111) del cristal de W.

Capítulo 5: Agregados atómicos de W e Ir en grafeno

La adsorción de agregados de Ir en regiones de grafeno en las que la capa se encuentra alineada con el sustrato de Ir(111) ha sido estudiada tanto experimental como teóricamente con anterioridad a nuestros experimentos [N'Diaye'06, Feibelman'08, Feibelman'09, N'Diaye'09]. Los resultados obtenidos revelaron que los agregados se forman en las regiones hcp y a bajas temperaturas también en las fcc del patrón de moiré resultante del alineamiento de la red del grafeno con la de la superficie de Ir(111). En la Figura 5.8 se muestra una representación esquemática de la adsorción de estos agregados. Sin embargo, según se señaló anteriormente, no existe ningún estudio relacionado con la adsorción de agregados en las regiones en las que la capa de grafeno no está alineada con la superficie de Ir(111).

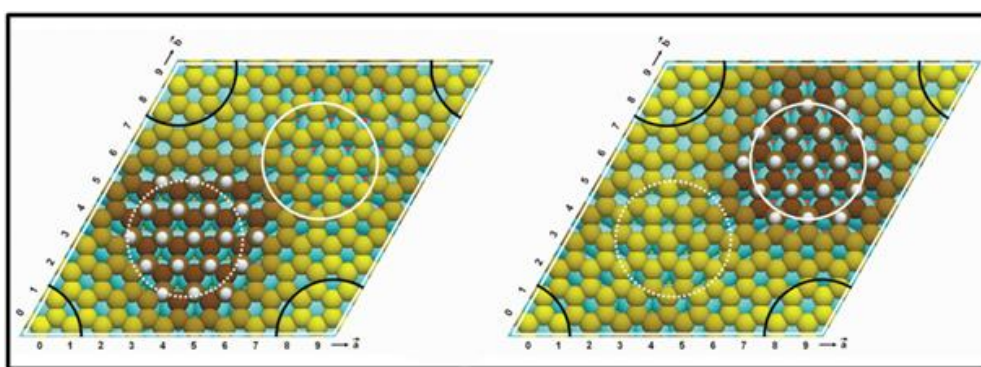


Figura 5.8. Vista superior de agregados formados por 19 átomos de Ir en las regiones fcc (izquierda) y hcp (derecha) del patrón de moiré mayoritariamente encontrado en el sistema grafeno/Ir(111). Las capas primera, segunda y tercera del sustrato de Ir se indican en azul, rojo y verde respectivamente. Los adátomos de Ir se representan en blanco. Los círculos blancos de trazo continuo indican las posiciones de la región hcp mientras que los de trazo discontinuo señalan las regiones fcc. Los círculos en negro indican la zona *atop*. Figura extraída de [Feibelman'08].

En nuestro caso, a partir del estudio anterior de las alturas aparentes observadas en los agregados formados en grafeno/Ir(111) en función de la orientación de la capa de grafeno con respecto de la superficie de Ir(111), se ha elaborado un modelo estructural para la adsorción del W. En las regiones en las que la capa de grafeno está rotada con respecto del sustrato de Ir(111), según se ha comentado en el párrafo anterior, los adátomos de W tienden a formar estructuras tridimensionales compuestas de planos atómicos similares a los planos (111) del cristal de W. Es interesante notar que las posiciones de adsorción de los adátomos de W formando una reconstrucción con periodicidad $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - R30^\circ$ con respecto de la red del grafeno, según se indica en la Figura 5.9a, dan lugar a una estructura similar a la de los átomos del plano (111) del W con cierto desacuerdo paramétrico. De manera más precisa, en esta configuración el parámetro de red de la celda unidad de los adátomos de W sería un 5% menor que la periodicidad que presentarían dichos átomos en el plano (111) del cristal de W [4.48 Å para la estructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - R30^\circ$ frente a 4.26 Å para el W]. Esto podría explicar el crecimiento tridimensional de los agregados de W a partir de planos con la orientación (111)

Capítulo 5: Agregados atómicos de W e Ir en graf

sugerido por los histogramas de las Figuras 5.5 y 5.6 en las regiones de grafeno en las que la red de éste y la de la superficie de Ir(111) se encuentran rotadas. Por otra parte, según se ha demostrado tanto experimental como teóricamente para el crecimiento de Ir sobre grafeno/Ir(111) [N'Diaye'06, Feibelman'08, Feibelman'09, N'Diaye'09], la formación de los agregados en regiones en las que la capa de grafeno y la superficie de Ir(111) se encuentran alineadas, los agregados se forman en las regiones hcp y, a bajas temperaturas, con cierta probabilidad en las fcc del patrón de moiré resultante [N'Diaye'06, Feibelman'08, Feibelman'09, N'Diaye'09]. En los alrededores del centro de dichas regiones de la celda del moiré, los átomos de carbono situados en posiciones alternas (dibujados en azul en la Figura 5.9b) tienen aproximadamente debajo de ellos un átomo de la superficie de Ir(111) (véase Figura 5.8). Esto hace que una vez que los adátomos llegan a la superficie resulte energéticamente favorable la ruptura del enlace π entre átomos de carbono contiguos de manera que uno de ellos forme un enlace covalente con el átomo de la superficie de Ir(111) situado debajo de él mientras que el otro se enlace con uno de los adátomos [Feibelman'08, Feibelman'09]. Esto obliga a los adátomos a ordenarse en posiciones determinadas por su unión mediante enlaces covalentes con los átomos de carbono ubicados en posiciones alternas de la estructura de tipo panal de abeja del grafeno (véase Figura 5.9b). De este modo, la estructura resultante es idéntica a la del plano (110) del cristal de W pero con un parámetro de red un 10 % más pequeño. Por tanto, en este caso puede decirse que esta estructura, a pesar de presentar una deformación grande con respecto a las posiciones de equilibrio en el plano (110) del cristal de W, se ve favorecida en este patrón de moiré por la interacción de los átomos de carbono con los adátomos de W. Por esta razón sería de esperar que sobre una hipotética superficie de grafeno ideal la estructura de estos agregados fuese más parecida a la que se forma sobre áreas de grafeno/Ir(111) en las que la red de la capa de grafeno se encuentra rotada con respecto de la red atómica del Ir(111).

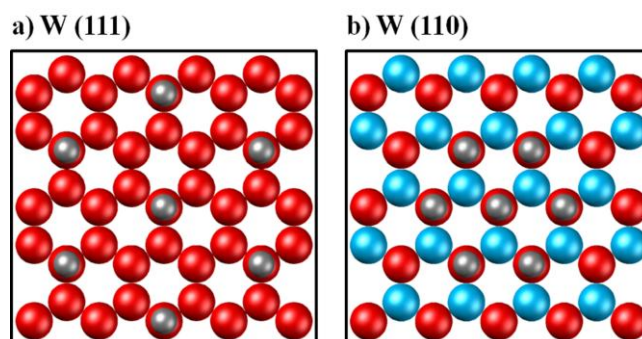


Figura 5.9. Representación esquemática de la adsorción de adátomos de W sobre: **a)** áreas en las que la capa de grafeno se encuentra rotada con respecto de la superficie de Ir(111). En este caso, los adátomos se ordenan de forma parecida a como lo hacen en el plano (111) del cristal de W. Los átomos de carbono se representan en rojo y los adátomos de W en gris. **b)** Las zonas hcp y fcc del patrón de moiré en el que la capa de grafeno y la superficie de Ir(111) se encuentran alineadas. Los átomos de la red del grafeno dibujados en azul tienen aproximadamente debajo de ellos un átomo de la superficie de Ir(111).

Capítulo 5: Agregados atómicos de W e Ir en grafeno

5.1.2. Agregados de átomos de Ir.

Como ya ha sido estudiado con anterioridad [N'Diaye'06, N'Diaye'09] la adsorción de Ir sobre áreas de la capa de grafeno en las que ésta y la superficie de Ir(111) están alineadas entre sí da lugar a la formación de una red ordenada de agregados atómicos similar a la observada para la adsorción de W en este mismo tipo de regiones. En la Figura 5.10a se muestra una imagen de STM en la que puede apreciarse la red formada por los agregados atómicos de Ir. Además, al igual que en el caso de la adsorción de W, el análisis mediante STM realizado ha permitido comprobar que la estructura de los agregados atómicos de Ir depende también de la orientación de la capa de grafeno con respecto de la superficie de Ir(111). Esto puede observarse en la Figura 5.10b en la que se aprecia la existencia de una zona con agregados dispersos sin ningún orden aparente. Medidas de STM realizadas en el interior de esta región nos han permitido observar que el patrón de moiré presente es aquél cuya superestructura se denota como $G/\text{Ir}(111) - (\sqrt{13} \times \sqrt{13}) - R13.9^\circ$ con respecto de la superficie de Ir(111).

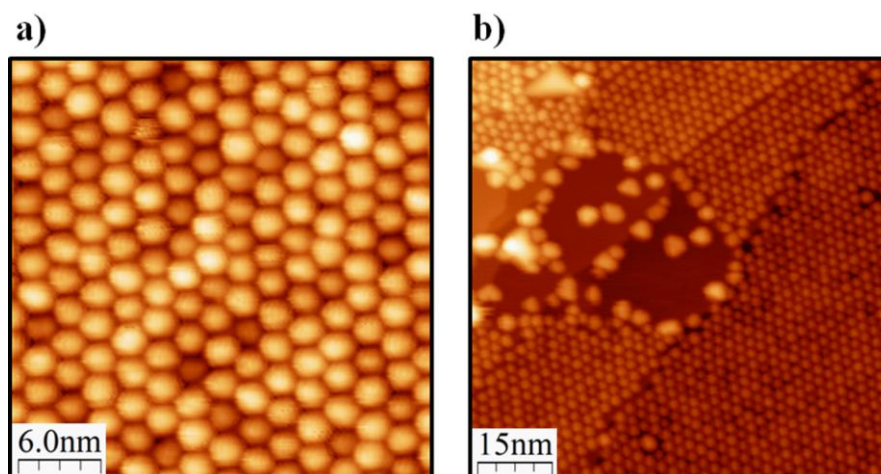


Figura 5.10. a) Imagen de STM adquirida después de la adsorción de 0.50 ± 0.05 ML de Ir sobre una muestra de grafeno/Ir(111). En ella puede observarse la red ordenada de agregados atómicos formada sobre regiones en las que la capa de grafeno y la superficie de Ir(111) se encuentran alineadas entre sí. Parámetros de túnel: $V_s = +2.2$ V, $I_T = 0.1$ nA; tamaño: 30×30 nm². **b)** Imagen de STM en la que se observa la existencia de una zona en la que los agregados no poseen ningún orden aparente. Mediante imágenes de STM se ha comprobado que el patrón de moiré presente en esa región es el asociado a la superestructura $G/\text{Ir}(111) - (\sqrt{13} \times \sqrt{13}) - R13.9^\circ$ con respecto de la superficie de Ir(111). Parámetros de túnel: $V_s = +1.5$ V, $I_T = 0.15$ nA; tamaño: 84×84 nm².

5.2. Manipulación de los agregados atómicos con la punta del STM.

El STM ha demostrado en los 30 años transcurridos desde su invención que puede ser una herramienta muy útil para modificar superficies de muy distinta naturaleza a la escala nanométrica. En particular, se ha empleado para manipular adátomos [Eigler'90, Crommie'93,

Capítulo 5: Agregados atómicos de W e Ir en graf

Bartels'97, Fishlock'00] y moléculas sobre superficies metálicas [Jung'96], así como también para manipular moléculas [Sloan'03, Repp'06] o incluso extraer átomos de superficies semiconductoras [Lyo'91, Salling'94, Brihuega'04]. Esta manipulación de las superficies mediante la punta del STM ha permitido en algunos casos la creación de nanoestructuras de diversa complejidad [Eigler'90, Crommie'93, Jung'96]. Sin embargo, como consecuencia de la difusión de las especies adsorbidas en superficies la obtención de nanoestructuras complejas con alto grado de perfección obliga frecuentemente a realizar este tipo de experimentos a bajas temperaturas. Por esta misma razón, las nanoestructuras obtenidas de este modo pueden ser inestables a temperatura ambiente lo que hace este tipo de metodología difícil para cualquier posible aplicación real. Durante esta tesis se ha desarrollado un método que permite emplear la punta del STM para la creación de nanoestructuras regulares y estables a temperatura ambiente obtenidas a partir de la red de agregados formada sobre el patrón de moiré en el que la capa de grafeno y la superficie de Ir(111) se encuentran alineadas. En relación a este aspecto conviene señalar que otros métodos desarrollados con anterioridad a nuestros experimentos han permitido manipular adátomos de H así como agregados compuestos de átomos metálicos adsorbidos en grafeno. En particular, se ha observado que para voltajes de túnel superiores a +3.5 V el hidrógeno atómico es desorbido de la superficie de grafeno/SiC(0001) [Sessi'09]. Sin embargo, se trata de un proceso en el que el control a la escala local es bastante reducido ya que el tamaño de la región desorbida oscila entre 5 y 10 nm en el mejor de los casos. Por esta razón, las estructuras producidas no presentan un alto grado de perfección. Menos controlados todavía son los intentos de Donner *et al.* de manipular con la punta del STM agregados de Pt formados en grafeno/Ru(0001) [Donner'09]. En este caso, debido a la baja reproducibilidad y al escaso control local no fue posible la formación de nanoestructuras.

Al principio de esta sección se describirá el procedimiento empleado en la manipulación de los agregados. Posteriormente se realizará un análisis detallado del mismo poniendo un énfasis especial en la reproducibilidad de este método en función de los parámetros de túnel.

5.2.1. Creación de nanoestructuras compuestas por agregados atómicos.

El procedimiento desarrollado en el transcurso de la presente tesis doctoral para la creación de nanoestructuras a partir de redes de agregados atómicos adsorbidos en superficies de grafeno/Ir(111) es bastante simple ya que consiste, básicamente, en desplazar verticalmente la punta del STM hacia un agregado de dimensiones atómicas. Este desplazamiento vertical provoca que el agregado sea transferido a la punta y abandone la red

Capítulo 5: Agregados atómicos de W e Ir en grafeno

de la cual formaba parte dejando de este modo una vacante en la misma. Este procedimiento se ilustra en la Figura 5.11a. Es conveniente señalar que, a pesar de tratarse de un método extremadamente sencillo, ofrece un gran control a temperatura ambiente. Una primera muestra de este control tan excepcional a temperatura ambiente puede observarse en la Figura 5.11. Así, en la Figura 5.11b se muestra una imagen de STM en la que se observa la red de agregados atómicos formada mediante la adsorción de W en una región que presenta el patrón de moiré en el que la red de grafeno se encuentra alineada con el sustrato de Ir(111). Al volver a barrer la misma región con la punta del STM, en un instante dado detenemos el barrido y colocamos la punta sobre el agregado indicado por el círculo azul en la Figura 5.11b. A continuación se desconecta el circuito de realimentación del STM (*feedback*) y se acerca la punta hacia éste una distancia de 0.6 nm con un voltaje de túnel de +100 mV e inmediatamente después volvemos a alejarla y se vuelve a conectar el circuito de realimentación. Una imagen de STM adquirida posteriormente en la misma zona se muestra en la Figura 5.11c. En ella puede observarse cómo la posición de la red sobre la que hemos realizado el desplazamiento vertical de la punta ha quedado vacante. Por lo tanto, puede decirse que este método permite seleccionar a voluntad un agregado de la red y retirarlo de la superficie con la punta del STM.

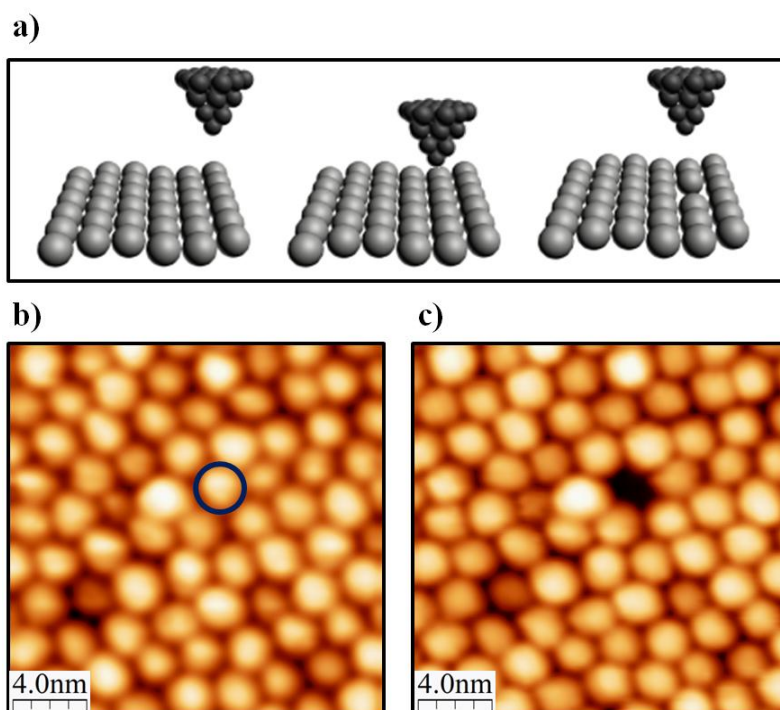


Figura 5.11. a) Representación esquemática que ilustra el proceso de extracción de un agregado. b) Imagen de STM en la que se observa la red ordenada de agregados atómicos formada sobre una región en la que la capa de grafeno y la superficie de Ir(111) se encuentran alineadas entre sí. c) Imagen de STM adquirida sobre la misma región después de detener el barrido del STM sobre el agregado indicado en la Figura 5.10a y acercar la punta hacia éste una distancia de 0.6 nm. Según puede observarse el agregado ha sido extraído de la red de la que formaba parte. Parámetros de túnel de ambas imágenes: $V_s = +2.2$ V, $I_T = 73$ pA; tamaño: 20×20 nm².

Capítulo 5: Agregados atómicos de W e Ir en graf

Según se detallará en la siguiente sección, bajo ciertas condiciones de túnel este método se muestra altamente reproducible. Esta circunstancia permite utilizar la punta del STM como si de un bolígrafo se tratase para “escribir” mediante la creación de vacantes en la red formada por los agregados. En la Figura 5.12a-f se muestran partes del proceso de “escritura” de la palabra *graphene* (grafeno). El resultado final puede verse en la Figura 5.12g.

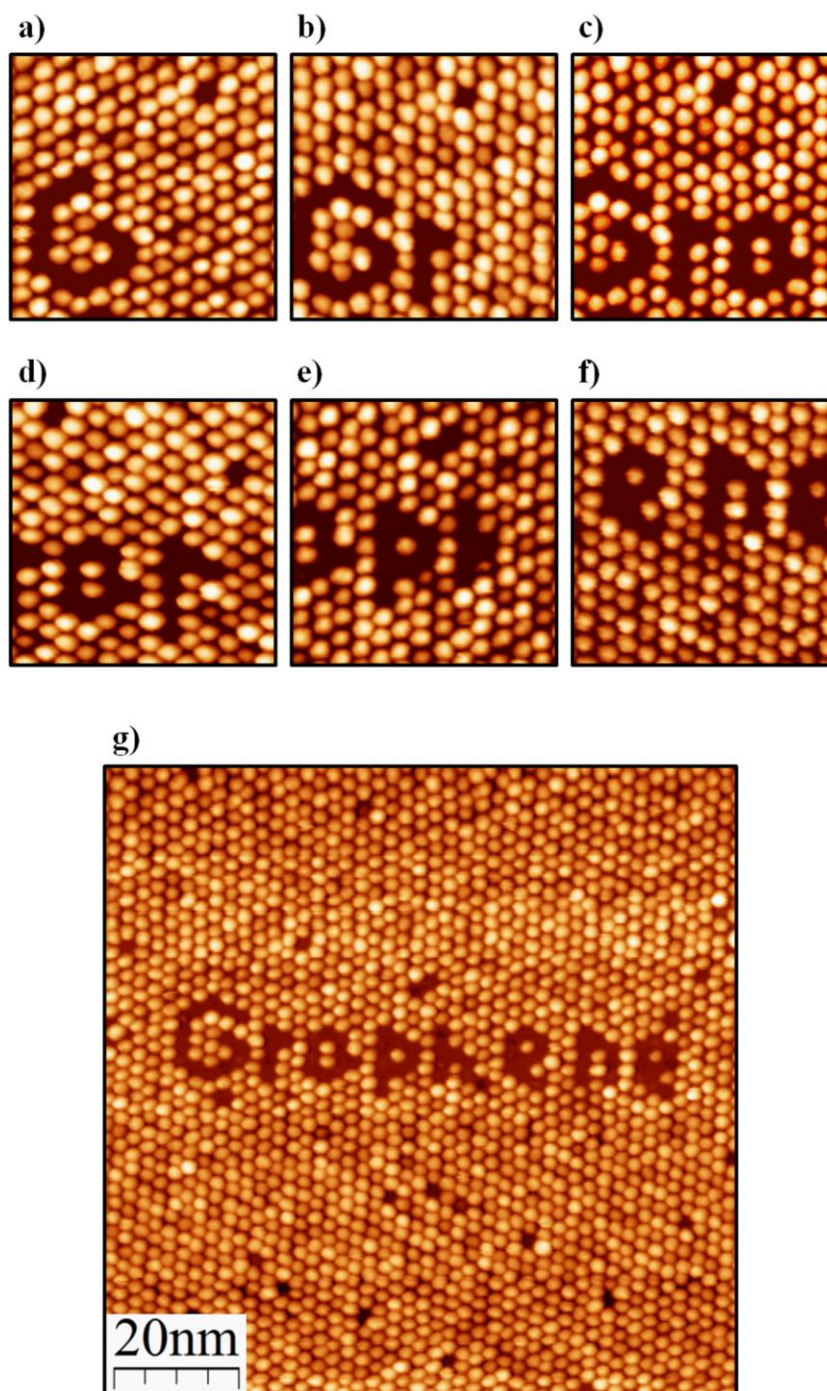


Figura 5.12. a)-f) Imágenes de STM en las que se muestra el proceso de “escritura” controlada de la palabra *graphene*. Para todas estas imágenes los parámetros de túnel fueron: a) $V_s = +2.2$ V, $I_T = 19$ pA. El área de barrido es de 30×30 nm² para todas ellas. g) Imagen de STM en la que se muestra el resultado de la “escritura” controlada de la palabra *graphene*. Parámetros de túnel: g) $V_s = +2.2$ V, $I_T = 19$ pA, Tamaño: 100×100 nm².

Capítulo 5: Agregados atómicos de W e Ir en grafeno

Asimismo, en la Figura 5.13 se muestran otros ejemplos de “escritura” a la escala nanométrica empleando el método que se acaba de presentar. De igual modo, este método también permite la creación de nanoestructuras con una geometría regular construidas a partir de vacantes creadas en la red de los agregados. Algunas de las nanoestructuras construidas se muestran en la Figura 5.14.

Es importante resaltar que el control ofrecido por esta técnica proporciona una resolución igual a la distancia mínima entre dos agregados que es de tan solo ~2.5 nm.

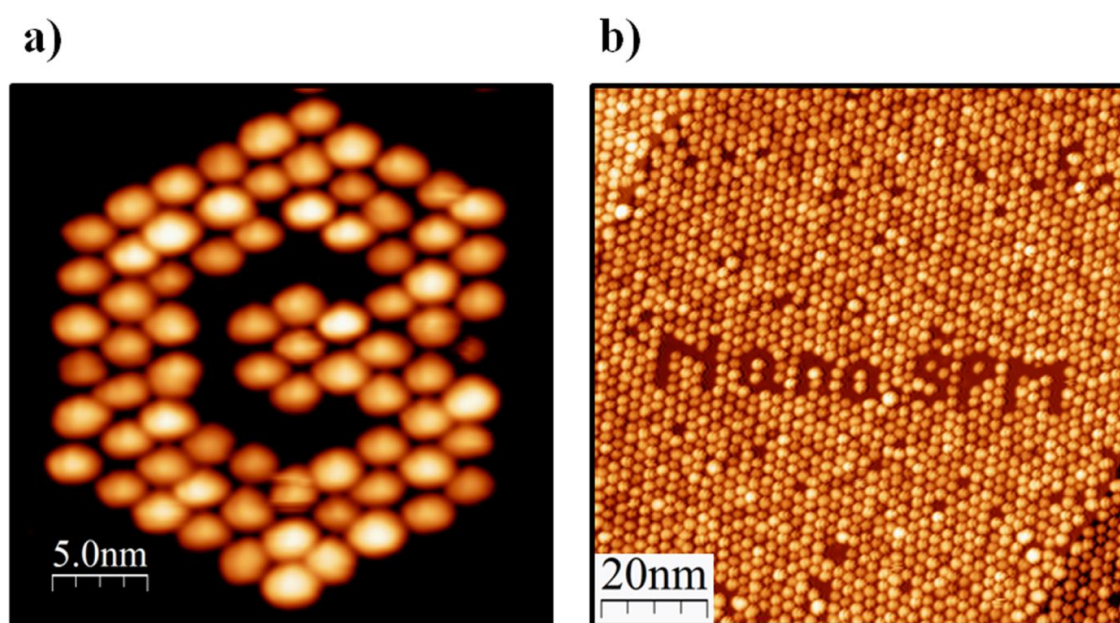


Figura 5.13. Imágenes de STM adquiridas después de la “escritura” controlada mediante el método que se describe en esta sección **a)** del símbolo químico del carbono y **b)** del nombre del grupo de investigación donde se ha desarrollado esta tesis doctoral, NanoSPM. Parámetros de túnel: **a)** $V_s = 2.2$ V, $I_T = 19$ pA; tamaño: 28×28 nm² y **b)** $V_s = 2.7$ V, $I_T = 28$ pA. tamaño: 100×100 nm².

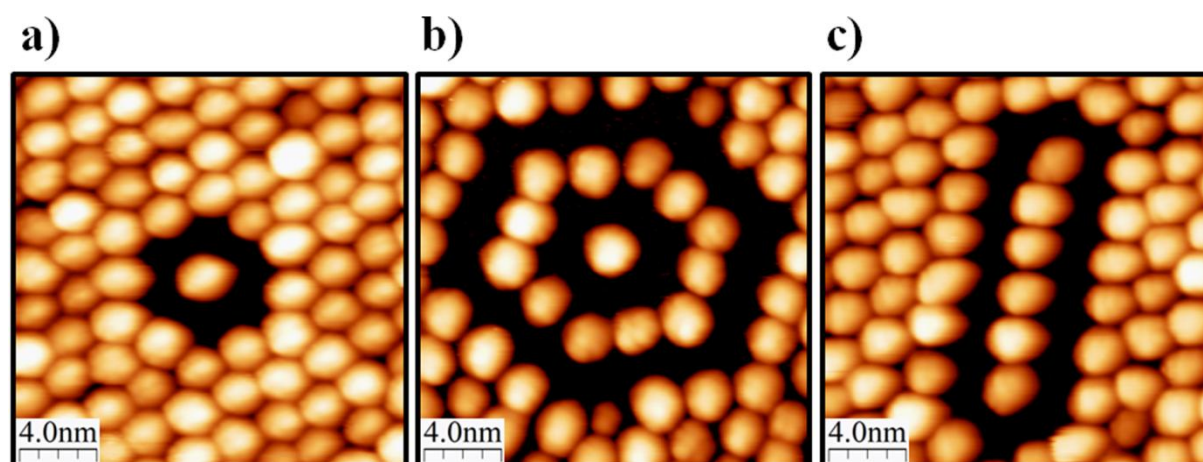


Figura 5.14. Imágenes de STM en las que pueden observarse algunas nanoestructuras construidas mediante el método desarrollado en esta tesis. Parámetros de túnel: **a)** $V_s = 2.2$ V, $I_T = 0.25$ nA, tamaño: 30×30 nm², **b)** $V_s = 2.0$ V, $I_T = 0.29$ nA y **c)** $V_s = 2.2$ V, $I_T = 0.24$ nA. En las tres imágenes el área de barrido es de 20×20 nm².

Capítulo 5: Agregados atómicos de W e Ir en graf

Además, el control de este método es tan excepcional que permite recorrer el camino inverso, es decir, retirar los agregados con la punta para “escribir” directamente con ellos en lugar de con vacantes de éstos. En relación a este aspecto, debe notarse que este proceso de “escritura inversa” requiere la eliminación controlada de un mayor número de agregados. En la Figura 5.15 se muestra una imagen de STM que demuestra la viabilidad del método para la “escritura” con agregados.

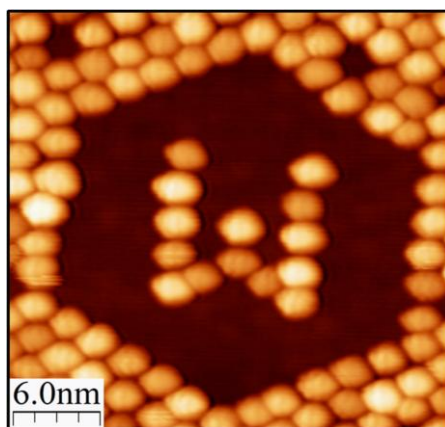


Figura 5.15. Imagen de STM en la que se demuestra el funcionamiento del método para la “escritura inversa”, en este caso del símbolo químico del tungsteno. Parámetros de túnel: **a)** $V_s = 1.5$ V, $I_T = 40$ pA; tamaño: 30×30 nm².

Resulta especialmente interesante señalar que del mismo modo también puede emplearse el procedimiento descrito en esta sección para “escribir” y crear nanoestructuras a partir de agregados compuestos de átomos de Ir. En la Figura 5.16 se muestran ejemplos de ello. Esto sugiere que dicho método podría extenderse también al resto de materiales sobre los que se ha observado la formación de redes ordenadas de agregados atómicos, circunstancia que le conferiría un carácter aún más general.

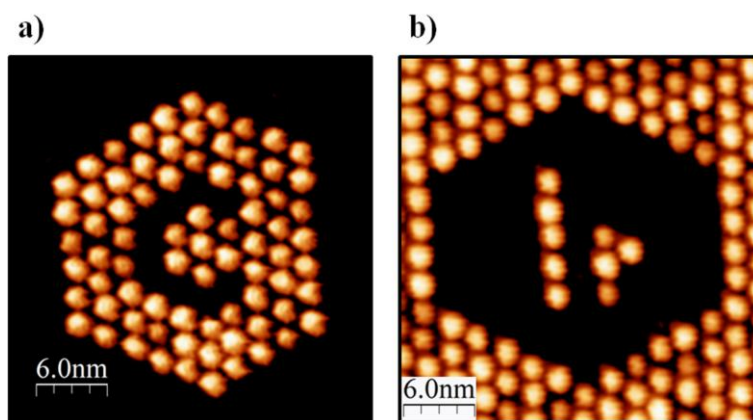


Figura 5.16. Imágenes de STM en la que se demuestra el funcionamiento del método también con agregados atómicos compuestos por átomos de Ir: **a)** símbolo químico del carbono y **b)** símbolo químico del iridio. Parámetros de túnel: **a)** $V_s = 2.0$ V, $I_T = 0.16$ nA y **b)** $V_s = 1.5$ V, $I_T = 0.15$ nA. El tamaño de ambas imágenes es de 30×30 nm².

Capítulo 5: Agregados atómicos de W e Ir en grafeno

Una interesante cuestión que se planteó durante la utilización de este método es qué ocurre con la superficie de grafeno sobre la que se encontraba el agregado antes de su extracción. En la Figura 5.17a mostramos una imagen de STM en la que se observa una región en la que se ha formado la red de agregados atómicos de W. La imagen de STM observada de la Figura 5.17b ha sido adquirida en la misma región una vez que los agregados situados en la parte central de la misma fueron extraídos por medio de la punta del STM. Finalmente, en la Figura 5.17c se muestra una imagen de STM con resolución atómica adquirida en el área indicada en la Figura 5.17b. Según puede observarse, la capa de grafeno continua intacta después de la extracción de los agregados metálicos. Esto supone la primera evidencia experimental de que el proceso de formación de los agregados sobre regiones de la superficie de grafeno/Ir(111) en las que las redes de la capa de grafeno y del substrato de Ir(111) están alineadas es reversible.

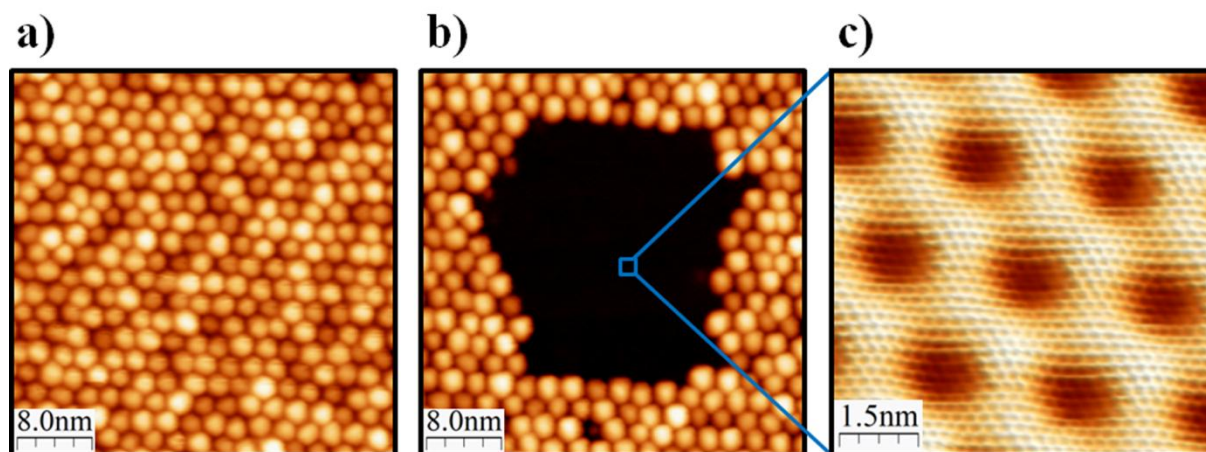


Figura 5.17. a) Imagen de STM en la que se observa la red de agregados atómicos de W formada sobre una región de la superficie de grafeno/Ir(111) en la que la red del grafeno y la superficie de Ir(111) se encuentran alineadas. Parámetros de túnel: $V_s = 2.2$ V, $I_T = 50$ pA; tamaño: 40×40 nm². b) Imagen de STM adquirida sobre la misma región que la imagen mostrada en la Figura 5.16a después de extraer gran número de agregados en el centro de la misma. Parámetros de túnel: $V_s = 2.2$ V, $I_T = 50$ pA; tamaño: 40×40 nm². c) Imagen de STM con resolución atómica adquirida en el área indicada en la Figura 5.16b. Puede observarse cómo después de retirar los agregados la capa de grafeno queda exactamente igual a como estaba antes de la formación de los mismos. Parámetros de túnel: $V_s = 35$ mV, $I_T = 5.3$ nA; tamaño: 7.2×7.2 nm². Las tres imágenes de esta figura fueron adquiridas a 4.6 K por el autor de esta memoria con el microscopio de efecto túnel de baja temperatura diseñado y construido en nuestro grupo de investigación [Ugeda'11].

Finalmente, es interesante señalar que, recientemente, se ha demostrado mediante medidas de fotoemisión resuelta en ángulo para el caso de la red formada por agregados de Ir que ésta interactúa con el grafeno produciendo cambios importantes en su estructura electrónica [Rusponi'10]. En particular, según demostraron esos autores, dicha red de agregados induce la apertura de un gap en torno al nivel de Fermi así como una anisotropía en la velocidad de grupo de los portadores de carga del grafeno. En relación a este aspecto sería

Capítulo 5: Agregados atómicos de W e Ir en graf

interesante obtener información acerca de cómo cada uno de los agregados afecta localmente a la estructura electrónica del grafeno. El método de nanoestructuración presentado en esta memoria abre las puertas a futuras investigaciones en este sentido. En particular, la posibilidad de modificación a la escala nanométrica de las propiedades electrónicas del grafeno es una de las mayores potencialidades de esta nueva técnica.

5.2.1. Dependencia de la probabilidad de extracción con los parámetros de túnel.

La eficacia del método que se acaba de describir para la extracción de los agregados atómicos ha sido estudiada en función de la distancia que se acerca la punta al agregado (con el circuito de realimentación desconectado) así como del voltaje de túnel con el que se realiza el acercamiento. Los resultados obtenidos se representan en el gráfico mostrado en la Figura 5.18.

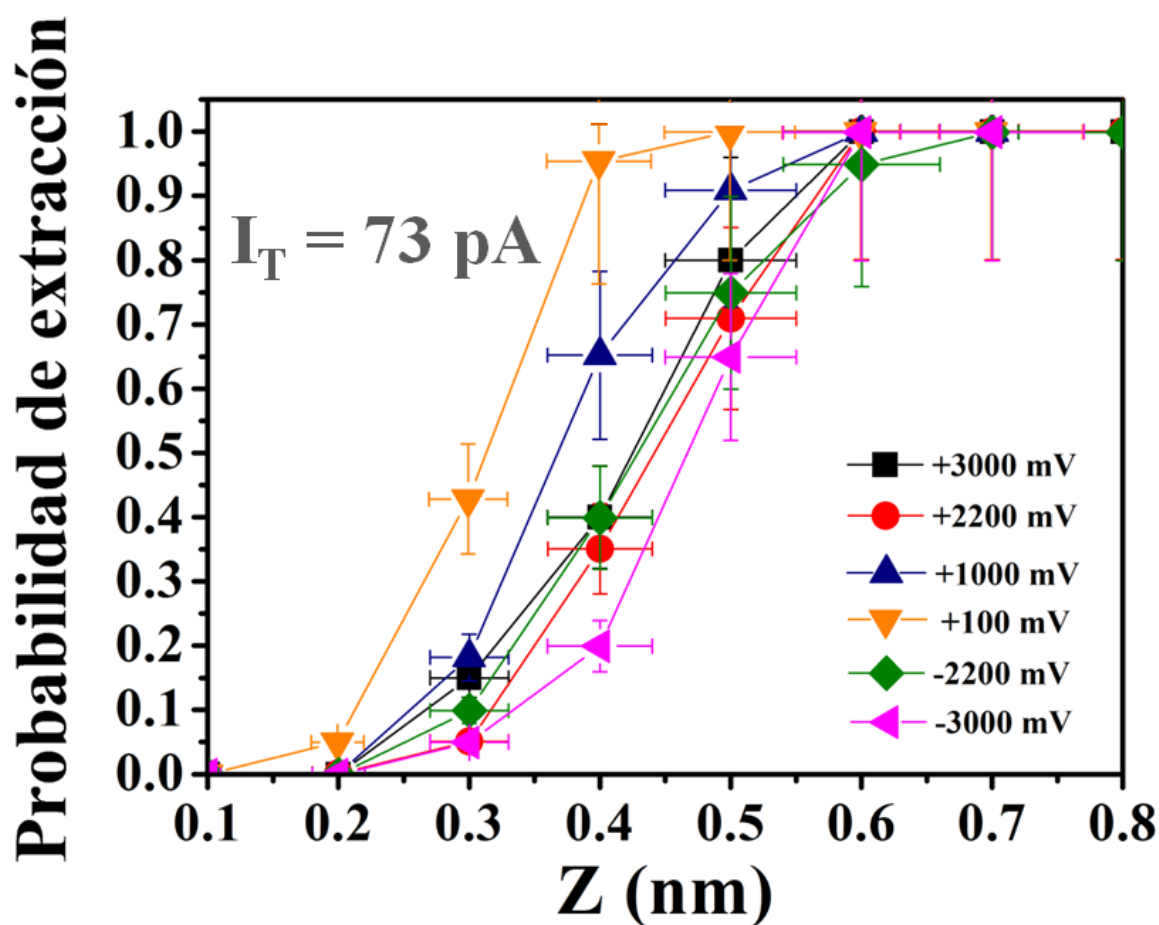


Figura 5.18. Representación gráfica de la probabilidad de extraer un agregado atómico de W en función de la distancia de acercamiento de la punta hacia el agregado y del voltaje túnel con el que se realiza el acercamiento. Todos los desplazamientos verticales fueron realizados con una corriente de túnel inicial de 73 pA.

Capítulo 5: Agregados atómicos de W e Ir en grafeno

En este gráfico se observa que, para todos los voltajes, a partir de una cierta distancia de acercamiento la probabilidad de extraer un agregado es del 100 %. Esta circunstancia es la que le proporciona a este método de extracción de agregados el extraordinario control a temperatura ambiente. Del mismo modo puede también observarse que mientras que la probabilidad de éxito en la extracción de un agregado presenta una acusada dependencia con la distancia que se aproxima la punta hacia éste, la dependencia con el voltaje de túnel durante el acercamiento es bastante más modesta. Otro aspecto interesante que se observa en el gráfico de la Figura 5.18 es que la probabilidad de éxito presenta una dependencia aún menor con la polaridad del voltaje aplicado. Dicho de otro modo, no parece existir una dependencia significativa de dicha probabilidad con la dirección del campo eléctrico existente entre la punta y la muestra. Asimismo, se puede apreciar que el aspecto que presentan las curvas de la probabilidad de éxito es similar para los diferentes voltajes de túnel siendo aparentemente la diferencia más notable un desplazamiento rígido de las mismas. Estas observaciones podrían sugerir que la dependencia de la probabilidad de éxito con el valor del voltaje de túnel podría deberse principalmente a la influencia de éste en la distancia punta-agregado antes del inicio del acercamiento.

5.2.2. Estabilidad de las nanoestructuras formadas.

Para concluir el capítulo conviene señalar que de cara a posibles aplicaciones tecnológicas es fundamental que las nanoestructuras construidas a partir de agregados adsorbidos sobre la superficie de grafeno/Ir(111) sean estables a temperatura ambiente. En relación a este aspecto, cabe mencionar que la estabilidad de estos agregados ha sido estudiada previamente en función de la temperatura y se ha observado que estas redes de agregados son estables hasta temperaturas por encima de 400 K siendo esta temperatura todavía mayor para el caso del Ir [N'Diaye'09]. Con el fin de demostrar la estabilidad a temperatura ambiente de las nanoestructuras creadas con la nueva técnica que hemos desarrollado se muestra la Figura 5.19. Así, en la Figura 5.19a podemos ver una imagen en la que se muestra una de ellas justo después de su finalización. La Figura 5.19b ha sido adquirida en la misma región 24 horas después. Puede observarse cómo la nanoestructura presenta exactamente el mismo aspecto un día después de haber sido realizada. Ello muestra que a temperatura ambiente no se produce la difusión de agregados atómicos.

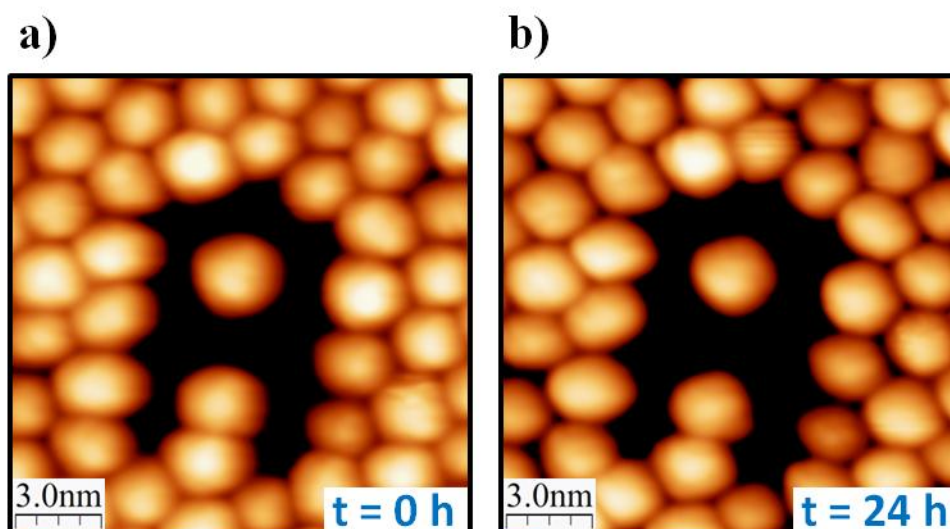


Figura 5.19. a) Imagen de STM en la que se observa una nanoestructura compuesta a partir de vacantes de agregados de W. Parámetros de túnel: $V_s = 2.2$ V, $I_T = 0.27$ nA; tamaño: 16×16 nm². b) Imagen de STM adquirida un día después sobre la misma región que la imagen mostrada en la Figura 5.18a. Se observa cómo la nanoestructura presenta exactamente el mismo aspecto. Parámetros de túnel: $V_s = 2.4$ V, $I_T = 0.29$ nA; tamaño: 16×16 nm².

Con esta demostración de la estabilidad de las nanoestructuras creadas con el nuevo método de manipulación de superficies de grafeno que se ha desarrollado en la presente tesis finaliza el último capítulo de la misma.

Capítulo 5: Agregados atómicos de W e Ir en grafeno

Referencias

- [Bartels'97] L. Bartels, G. Meyer and K. H. Rieder."Basic steps of lateral manipulation of single atoms and diatomic clusters with a scanning tunneling microscope tip". *Physical Review Letters* **79**, 697 (1997).
- [Bose'10] S. Bose, A. M. Garcia-Garcia, M. M. Ugeda, J. D. Urbina, C. H. Michaelis, I. Brihuega and K. Kern."Observation of shell effects in superconducting nanoparticles of Sn". *Nature Materials* **9**, 550 (2010).
- [Brihuega'04] I. Brihuega, O. Custance and J. M. Gomez-Rodriguez."Surface diffusion of single vacancies on Ge(111)-c(2x8) studied by variable temperature scanning tunneling microscopy". *Physical Review B* **70**, 165410 (2004).
- [Cavallin'12] A. Cavallin, M. Pozzo, C. Africh, A. Baraldi, E. Vesselli, C. Dri, G. Comelli, R. Larciprete, P. Lacovig, S. Lizzit and D. Alfe."Local Electronic Structure and Density of Edge and Facet Atoms at Rh Nanoclusters Self-Assembled on a Graphene Template". *ACS Nano* **6**, 3034 (2012).
- [Crommie'93] M. F. Crommie, C. P. Lutz and D. M. Eigler."Confinement of electrons to quantum corrals on a metal-surface". *Science* **262**, 218 (1993).
- [Deheer'93] W. A. Deheer."The physics of simple metal-clusters - experimental aspects and simple-models". *Reviews of Modern Physics* **65**, 611 (1993).
- [Donner'09] K. Donner and P. Jakob."Structural properties and site specific interactions of Pt with the graphene/Ru(0001) moire overlayer". *J. Chem. Phys.* **131**, 164701 (2009).
- [Eigler'90] D. M. Eigler and E. K. Schweizer."Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope". *Nature* **344**, 524 (1990).
- [Ekardt'84] W. Ekardt."Dynamical polarizability of small metal particles - self-consistent spherical jellium background model". *Physical Review Letters* **52**, 1925 (1984).
- [Feibelman'08] P. J. Feibelman."Pinning of graphene to Ir(111) by flat Ir dots". *Physical Review B* **77**, 165419 (2008).
- [Feibelman'09] P. J. Feibelman."Onset of three-dimensional Ir islands on a graphene/Ir(111) template". *Physical Review B* **80**, 085412 (2009).
- [Fishlock'00] T. W. Fishlock, A. Oral, R. G. Egdell and J. B. Pethica."Manipulation of atoms across a surface at room temperature". *Nature* **404**, 743 (2000).
- [Foerster'12] D. F. Foerster, T. O. Wehling, S. Schumacher, A. Rosch and T. Michely."Phase coexistence of clusters and islands: europium on graphene". *New Journal of Physics* **14**, 023022 (2012).
- [Haruta'97] M. Haruta."Size- and support-dependency in the catalysis of gold". *Catalysis Today* **36**, 153 (1997).
- [Jung'96] T. A. Jung, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, H. Tang and C. Joachim."Controlled room-temperature positioning of individual molecules: Molecular flexure and motion". *Science* **271**, 181 (1996).
- [Knight'84] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. Deheer, W. A. Saunders, M. Y. Chou and M. L. Cohen."Electronic shell structure and abundances of sodium clusters". *Physical Review Letters* **52**, 2141 (1984).
- [Lyo'91] I. W. Lyo and P. Avouris."Field-induced nanometer-scale to atomic-scale manipulation of silicon surfaces with the STM". *Science* **253**, 173 (1991).
- [N'Diaye'06] A. T. N'Diaye, S. Bleikamp, P. J. Feibelman and T. Michely."Two-dimensional Ir cluster lattice on a graphene moire on Ir(111)". *Physical Review Letters* **97**, 215501 (2006).

Capítulo 5: Agregados atómicos de W e Ir en graf

- [N'Diaye'09] A. T. N'Diaye, T. Gerber, C. Busse, J. Myslivecek, J. Coraux and T. Michely. "A versatile fabrication method for cluster superlattices". *New Journal of Physics* **11**, 103045 (2009).
- [Repp'06] J. Repp, G. Meyer, S. Paavilainen, F. E. Olsson and M. Persson. "Imaging bond formation between a gold atom and pentacene on an insulating surface". *Science* **312**, 1196 (2006).
- [Rusponi'10] S. Rusponi, M. Papagno, P. Moras, S. Vlaic, M. Etzkorn, P. M. Sheverdyaeva, D. Pacile, H. Brune and C. Carbone. "Highly Anisotropic Dirac Cones in Epitaxial Graphene Modulated by an Island Superlattice". *Physical Review Letters* **105**, 246803 (2010).
- [Salling'94] C. T. Salling and M. G. Lagally. "Fabrication of atomic-scale structures on Si(001) surfaces". *Science* **265**, 502 (1994).
- [Sessi'09] P. Sessi, J. R. Guest, M. Bode and N. P. Guisinger. "Patterning Graphene at the Nanometer Scale via Hydrogen Desorption". *Nano Letters* **9**, 4343 (2009).
- [Sessoli'93] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi and M. A. Novak. "Magnetic bistability in a metal-ion cluster". *Nature* **365**, 141 (1993).
- [Sicot'10] M. Sicot, S. Bouvron, O. Zander, U. Rudiger, Y. S. Dedkov and M. Fonin. "Nucleation and growth of nickel nanoclusters on graphene Moiracute on Rh(111)". *Applied Physics Letters* **96**, 093115 (2010).
- [Sloan'03] P. A. Sloan, M. F. G. Hedouin, R. E. Palmer and M. Persson. "Mechanisms of molecular manipulation with the scanning tunneling microscope at room temperature: Chlorobenzene/Si(111)-(7x7)". *Physical Review Letters* **91**, 118301 (2003).
- [Sutter'11] E. Sutter, P. Albrecht, B. Wang, M. L. Bocquet, L. J. Wu, Y. M. Zhu and P. Sutter. "Arrays of Ru nanoclusters with narrow size distribution templated by monolayer graphene on Ru". *Surface Science* **605**, 1676 (2011).
- [Ugeda'11] M. M. Ugeda. *Microscopía y Espectroscopía de efecto túnel de baja temperatura en condiciones de UHV: Desarrollo de un sistema de 4K y estudio del impacto de defectos puntuales en grafeno*, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2011.

Conclusiones generales

El trabajo realizado a lo largo de esta tesis proporciona nuevos conocimientos relacionados con el crecimiento de monocapas de grafeno sobre sustratos metálicos. En particular, se ha estudiado el crecimiento de monocapas de este material sobre sustratos de Pt(111), Ir(111), Cu(111) y Au(111). Además, en estos dos últimos casos ha sido posible extraer información acerca de la interacción entre la capa de grafeno y la superficies de Cu(111) y Au(111). También, se ha abordado un análisis del comportamiento tanto de materiales orgánicos como inorgánicos adsorbidos sobre superficies de grafeno. La técnica principalmente empleada ha sido el STM que ha permitido extraer información de las muestras a la escala local si bien técnicas como LEED y AES han supuesto un complemento necesario para la caracterización de las mismas a una escala macroscópica. Las principales conclusiones generales extraídas del trabajo de investigación realizado durante la presente tesis doctoral se pueden resumir en los siguientes puntos:

➤ **Construcción de un microscopio de efecto túnel de temperatura variable (VT-STM).**

- Se ha construido y puesto a punto un nuevo microscopio de efecto túnel de temperatura variable en ultra-alto vacío. El nuevo microscopio presenta una gran estabilidad tanto mecánica como térmica y permite variar la temperatura de la muestra en el intervalo 40-400 K.

➤ **Crecimiento y caracterización de capas de grafeno crecidas epitaxialmente sobre Pt(111) e Ir(111).**

- La descomposición térmica de etileno (C_2H_4) catalizada por su adsorción sobre superficies de Pt(111) e Ir(111) ha permitido obtener muestras de grafeno de excelente calidad crecidas epitaxialmente sobre sustratos de Pt(111) e Ir(111).
- En el caso del sustrato de Pt(111) se ha observado la existencia de gran número de patrones de moiré formados por la coincidencia de las redes de grafeno y de la superficie de Pt(111) para algunas orientaciones relativas entre ambas. La periodicidad de las

Conclusiones generales

superestructuras correspondientes a los patrones de moiré observados oscila entre 4.8 y 20.9 Å.

- En sustratos de Ir(111) también se ha observado la existencia de varios dominios rotacionales. En particular, hasta cuatro orientaciones diferentes han sido observadas durante esta tesis. Sobre esta superficie metálica una de las orientaciones de la capa de grafeno es mucho más probable que las otras. En particular, aquella para la cual la celda unidad del grafeno y la de la superficie de Ir(111) se encuentran alineadas.
- En las superficies de grafeno crecidas sobre ambos sustratos se ha podido observar la existencia de defectos extendidos con geometría lineal. Mediante una combinación del estudio de STM realizado en esta tesis y de medidas de LEEM llevadas a cabo por colaboradores ha sido posible demostrar la continuidad de la capa de grafeno a través de los mismos así como su desaparición a altas temperaturas. Estos resultados demuestran que dichos defectos son en realidad pliegues en la capa de grafeno que se originan durante el crecimiento de la misma a elevadas temperaturas como consecuencia de las diferencias existentes en los coeficientes de dilatación térmica del grafeno y del metal.

➤ **Crecimiento y caracterización de capas de grafeno crecidas epitaxialmente sobre sustratos de Cu(111) y Au(111).**

- Se ha desarrollado un nuevo método de crecimiento de grafeno sobre superficies de metales poco reactivos. Este método consiste en el bombardeo de la superficie del sustrato metálico a altas temperaturas con iones de etileno de baja energía.
- Este nuevo procedimiento para el crecimiento de grafeno se ha mostrado muy eficaz sobre superficies de metales nobles. En particular, ha proporcionado monocapas crecidas sobre sustratos de Cu(111) con una alta calidad al tiempo que ha permitido aumentar el abanico de sustratos metálicos para el crecimiento de grafeno. Más concretamente, gracias a este método ha sido posible, por primera vez, el crecimiento epitaxial de monocapas de grafeno sobre monocristales de Au(111).
- Medidas de STS realizadas sobre muestras de grafeno crecidas mediante este procedimiento han proporcionado valiosa información sobre algunas de las propiedades electrónicas de la intercara grafeno-metal para sustratos de Cu(111) y, por primera vez,

para sustratos de Au(111). En relación a este aspecto, de especial relevancia ha sido la posibilidad de observar a través de la capa de grafeno las ondas estacionarias debidas a la dispersión de los electrones del estado de superficie de los sustratos de Cu(111) y Au(111) en torno a defectos presente en éstos. En ambos sistemas los resultados obtenidos muestran a una débil interacción entre el grafeno y la superficie metálica que en el caso del grafeno/Au(111) podría, incluso, ser la más débil existente en un sistema grafeno-metal.

➤ **Adsorción de moléculas orgánicas sobre HOPG y grafeno/Pt(111).**

- La exposición de las superficies de HOPG y de la superficie de grafeno/Pt(111) a 1,3,5-triacina a temperaturas inferiores a 150 K da lugar a la formación de islas dendríticas. El ordenamiento de las moléculas de 1,3,5-triacina que componen esas islas presenta diferencias en ambos sustratos. En particular, se ha observado que en los dos casos las moléculas se adsorben con su plano molecular paralelo al sustrato formando una red hexagonal. Sin embargo, la periodicidad de esta red es ligeramente distinta en cada una de estas superficies. Asimismo, se ha observado que la rotación de la red de moléculas con respecto de la red atómica de las superficies de HOPG y grafeno/Pt(111) da lugar a una superestructura que es distinta sobre cada sustrato.
- La barrera de difusión de moléculas individuales sobre ambos sustratos ha sido obtenida a partir de experimentos de nucleación de islas de 1,3,5-triacina. La barrera de difusión obtenida sobre superficies de HOPG es de 55 ± 8 meV y para el grafeno/Pt(111) de 68 ± 9 meV. Esta diferencia de energías muestra que incluso para un sistema grafeno-metal poco interactuante, como es el grafeno/Pt(111), el sustrato metálico tiene gran importancia en fenómenos dinámicos como la difusión superficial.
- La adsorción de PTCDA sobre superficies de grafeno/Pt(111) da lugar a la formación de una capa molecular con alto grado de perfección en la que las moléculas se ordenan en una estructura de tipo *herringbone* similar a la que presentan en el plano (102) del cristal del PTCDA. En este tipo de estructura, las moléculas de PTCDA se encuentran adsorbidas con su plano molecular paralelo a la superficie de grafeno/Pt(111). Además, esta capa de moléculas mantiene el ordenamiento incluso sobre defectos presentes en la superficie de grafeno.
- Mediante STM se ha observado que los orbitales moleculares HOMO y LUMO de las moléculas de PTCDA adsorbidas sobre la superficie de grafeno/Pt(111) presentan un

Conclusiones generales

aspecto similar al correspondiente a la molécula libre. Esto demuestra que la interacción molécula-substrato es débil.

➤ **Manipulación mediante STM y escritura nanométrica con agregados metálicos sobre superficies de grafeno/Ir(111).**

- Se ha demostrado que la distribución de los agregados sobre la superficie de grafeno/Ir(111) está influida por la orientación relativa entre la capa de grafeno y el sustrato de Ir(111). En particular, sobre regiones que presentan el patrón de moiré resultante del alineamiento de las redes de la capa de grafeno y de la superficie de Ir(111) se forma una red ordenada de agregados atómicos. Esta estructura tiene la misma periodicidad que el patrón de moiré lo que sugiere que éste actúa como un molde que induce la formación de la red de agregados. En cambio, sobre áreas en las que la capa de grafeno se encuentra rotada con respecto de la superficie de Ir(111), los agregados presentan una mayor altura aparente y se encuentran distribuidos aleatoriamente sin ningún orden aparente. Esta influencia de la orientación de la capa de grafeno con respecto del sustrato de Ir(111) ha sido observada tanto para agregados compuestos por átomos de W como para aquellos formados por átomos de Ir.
- Se ha desarrollado un nuevo método que permite la manipulación controlada a temperatura ambiente de agregados compuestos por átomos de W e Ir. Esta manipulación consiste en la extracción controlada de agregados de las superestructuras que éstos forman sobre regiones en las que la red de la capa de grafeno está alineada con la de la superficie de Ir(111) mediante un desplazamiento vertical de la punta del STM. Mediante este método se ha conseguido formar diversas nanoestructuras con una distancia mínima entre puntos de 2.5 nm abriendo, de esta forma, la puerta al diseño y estudio futuro de dispositivos nanométricos con propiedades electrónicas a medida en superficies de grafeno.

Publicaciones

1. “*In situ* Observation of Stress Relaxation in Epitaxial Graphene”, A. T. NDiaye, R. van Gastel, A. J. Martínez-Galera, J. Coraux, H. Hattab, D. Wall, F.-J. Meyer zu Heringdorf, M. Horn-von Hoegen, J. M. Gómez-Rodríguez, B. Poelsema, C. Busse, and T. Michely. *New Journal of Physics* **11**, 113056 (2009).
2. “Nucleation and Growth of the Prototype Azabenzene 1,3,5-Triazine on Graphite Surfaces at Low Temperatures”, A. J. Martínez-Galera and J. M. Gómez-Rodríguez. *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 11089 (2011).
3. “Point Defects on Graphene on Metals”, M. M. Ugeda, D. Fernández-Torre, I. Brihuega, P. Pou, A. J. Martínez-Galera, R. Pérez, and J. M. Gómez-Rodríguez. *Physical Review Letters* **107**, 116803 (2011).
4. “Ethylene Irradiation: A New Route to Grow Graphene on Low Reactivity Metals”, A. J. Martínez-Galera, I. Brihuega, and J. M. Gómez-Rodríguez. *Nano Letters* **11**, 3576 (2011).
5. “Surface Diffusion of Simple Organic Molecules on Graphene on Pt(111)”, A. J. Martínez-Galera and J. M. Gómez-Rodríguez. *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 23036 (2011).
6. “Adsorption and Growth of 1,3,5-Triazine on Cu(111) at Low Temperature under Ultrahigh Vacuum Conditions”, A. J. Martínez-Galera, B. de la Torre, M. M. Ugeda, and J. M. Gómez-Rodríguez. *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 9568 (2012).